ILEANA ŞERBAN

# CHIMIE MINÉRALE

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
— 1996 —

ILEANA ŞERBAN

# CHIMIE MINÉRALE
## (Non-métaux)
### (Notes de cours pour les étudiants de la I° année)

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI

-1996-

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. ANGELA KRIZA
Prof. dr. MARIA NEGOIU





ISBN – 973 – 575 – 050– 3

TABLE DES MATIERES

# E L E M E N T S. C L A S S I F I C A T I O N

Jusqu'à maintenant on connaît lo9 éléments, parmi lesquels 21 sont des non-métaux et la plupart d'entre eux sont des métaux (88). De tous ces éléments, 90 se rencontrent dans la nature, le reste sont artificiellement obtenus. Ainsi, les six dernièrs (104-(104-109) n'ont pas même de nom.

Rangés d'après Mendeleieff par poids atomiques croissants et ultérieurement par nombres atomiques (la loi de Moseley), les éléments sont divisés en périodes et colonnes verticales.

La dernière forme du tableau périodique admise par IUPAC contient 18 colonnes verticales et 7 périodes. C'est la forme longe, mais la numérotation se fait de 1 à 18, ou on ne distingue plus de sous-groupes A et B.

Tenant compte de la configuration électronique, plus précisément du type d'orbitale ou se trouve l'électron distinctif, les éléments sont divisés en éléments du type "s" et "p", éléments de transition "d" et lanthanides et actinides, qui remplissent les orbitales "f".

À haute température ( environ 5800°C) dans la partie exterieure du soleil (photosphère), tous les éléments sont en état atomique. Dans la corronne, où la température est encore plus élevée , les atomes sont ionisés.

À 25°C et à la pression d'une atmosphère, donc aux conditions standardes, les atomes des éléments, excepté les gaz rares,

existent sous forme combinée, soit aux atomes du même élément (molécules homoatomiques), soit aux atomes d'un autre élément (molécules heteroatomiques). En raison de ce comportement, les éléments des groupes principaux sont partagés en quatre classes:

- classe A - les métaux; liaison métallique, réseau tridimensionnel, un petit nombre d'électrons dans la couche de valence;
- classe B, structure covalente du type $E_n$. Il y en a des molécules polyatomiques cycliques: $P_4$, $As_4$, $S_8$; structures caténaires linéaires (S,Te,Se), structures feuilletées (graphite), etc.
- classe C - molécules diatomiques: $H_2$, $O_2$, $N_2$, $X_2$ (X=halogènes).
- classe D- molécules monoatomiques : gas rares.

Excepté le bore, l'azote et l'oxygène, tous les éléments des classes C et B cristallisent dans des réseaux tridimensionnels. Dans ces molécules ou cristaux, chaque atome d'un élément réalise avec un autre atome du même élément (8-N) covalences (la règle de l'octet).

## DISTRIBUTION DES ELEMENTS DANS LA NATURE

En utilisant l'analyse spéctrale, la cosmochimie a établi la composition chimique de l'Univers. C'est l'hydrogène qui constitue la plus grande partie de l'Univers (90-95% du total des éléments), 5-10% pour helium et 1% seulement pour les autres éléments.

La composition de l'atmoshère solaire est semblable à celle de l'Univers à différence que l'helium et l'oxygène sont plus abondants.

Sur la terre se sont les mêmes éléments identifiés , mais

leur abondance est toute à fait différente, ce qui constitue l'unité du monde.

La géochimie est la science qui s'occupe avec l'étude de la formation, de l'abondance et de la distribution des éléments sur la terre.

Pour le chimiste ce ne sont que les éléments qui se trouvent dans l'atmosphère, dans l'hydrosphère et dans la lithosphère qu'on peut les étudier.

Les enseignements de la Géophysique, essentiellemnt basés sur l'étude des vitesses de propagation des ondes séismiques, ont montré que la constitution interne du Globe terrestre correspond à une succession de sphères de densités différentes et séparées par des discontinuités, marquant ces différences de densité.

La croûte terrestre ou lithosphère constituant ce qu'on appelle le Sial (silice et alumine) est composée de roches bien connues tant sédimentaires qu'endogènes. Trois éléments chimiques y prédominent: l'oxygène (90% en poids, 50% en volume), le silicium (27%) et l'aluminium (8%). Ces trois éléments augmentés du fer du calcium, du sodium, du potasium et du magnesium forment 98% de cette ecorce terrestre, que nous avons directement sous nos pieds. Son epaisseur varie de 20 à 50 Km sous les continents et selon les régions.

Clark (1924) a établi la composition chimique de cette partie du Globe terrestre. On constate que les premièrs 12 éléments constituent 99,5% et ce ne que 0,5% qui revient pour le reste.
Ces pourcentages s'appellent "des clarks" (tableau 1).

Tableau 1. Les Clarks pour les premièrs éléments
(% en volumes)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxygène | 49 | Potasium | 2,4 |
| Silicium | 26 | Magnesium | 1,9 |
| Aluminium | 7,5 | Hydrogène | o,9 |
| Fer | 4,7 | Titane | o,6 |
| Calcium | 3,4 | Carbone | o,2 |
| Sodium | 2,6 | Chlore | o,1 |

Total 99,5%

Le manteau (calcosphère) se trouve en dessous de la croûte terrestre et est séparé de celle-ci par la discontinuité de Mohorovici; il s'étend de 50 km au maximum jusqu'à 3000 km de profondeur. Il est divisé en deux à 900 km de profondeur par la discontinuité de Repetti et la densité augmente de 3,32 à 5,66. La composition du manteau est prépondérant formée de sulfures et et d'oxydes.

Le noyau ou Barysphère séparé du manteau par la discontinuité de Gutenberg continue de 3000 km jusqu'au centre de la Terre (6371 km). La densité, y passe de 9 à 12, puis de 15 à 17,9. On suppose qu'il serait constitué comme beaucoup de météorites, par du fer nickelé. La pression y serait de l'ordre de 3 millions et demi d'atmosphères, la température de 5000 à 8000°C, c'est-à-dire que nous ne pouvons pas même y imaginer l'état de la matière. À cause de la grande pression, le centre du noyau est solide et la partie exterieure du noyau est fluide.

Les roches sédimentaires ont une vie active qui leur permet toutes sortes de transformations. De plus, en profondeur, ces

roches sont alterées par la pression et par la température et vont se transformer en roches métamorphiques et endogènes.

La basse atmosphère . L'air que nous réspirons est constitué par un mélange de gaz assez nombreux, en proportions différentes: l'azote et l'ogygène plus de 99%; la quantité d'argone dans l'air est très sensiblement constante (à cause de la solubilité assez grande dans l'eau, le rapport de l'Ar à l'$N_2$ est plus grand dans l'eau de pluie que dans l'air). La quantité d'émanation présente dans l'atmosphère dépend de l'état radioactif du sol et de l'altitude. L'hydrogène existe aussi d'une manière permanente dans la basse atmosphère, bien qu'en très petite quantité. Le gaz carbonique est un component normal de l'air, due à tous les phénomènes vitaux ou non de combustion qui ont lieu sur la terre. L'air contient enfin une petite quantité d'ozone, dont la proportion varie dans d'assez larges limites.

Si l'on fait abstractions de la vapeur d'eau, tous les autres constituants de la basse atmosphère s'y retrouvent avec une concentration remarquablement constante, loin des causes de pollution humaine. C'est le résultat du brassage par les vents. On peut alors admettre, les chiffres suivantes:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (en volumes) | $N_2$ | 78,o8 | Ne | o,oo18 |
| | $O_2$ | 2o,94 | He | o,ooo54 |
| | Ar | o,934 | | |
| | $CO_2$ | o,o3 | | |
| | $H_2$ | o,o1 | | |

L'air contient encore en mélange ou en suspension, un nombre considérable de substances dont la nature et la distribution

peuvent varier notablement. Les aérosols qui restent dans l'air, d'autres particules plus lourdes, tombant par terre, la poussière. Il y a d'autres qui se dissolvent dans l'eau de pluie et y restent. L'atmosphère ne sert pas seulement de soutien chimique de la vie, elle joue un rôle protecteur essentiel en empêchant ou réduisant les échanges de quanta entre le Globe terrestre et l'éspace interstellaire. L'absorption par l'ozone d'une partie importante de l'UV, nous protège contre l'action mortelle des radiations de faible longeur d'onde. La vapeur d'eau et le gaz carbonique moderent l'effet thermique du soleil, mais agissent surtout pendant la nuit, en arrêtant le rayonnement IR du sol et en évitant son refroidissement.

L'hydrosphère est formée d'océans, de mers, de lacs, de marécages, de rivières et aussi d'eaux souterraines.

Dans des mères et des océans il y a pratiquement tous les éléments. Ceux-là sont dans un échange continu avec les éléments des autres géosphères. La salinité atteint les valeurs 3,3-3,74%. Les eaux douces contiennent les ions $CO_3^{2-}$, $S^{2-}$, $Ca^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$, $Cl^-$, $CO_2$, $O_2$. Les éaux minérales sont riches en $S^{2-}$, $Fe^{2+}$, $CO_2$ etc.

La biosphère se réfère a la basse atmosphère (troposphère), l'hydrosphère et à l'ecorce terrestre. Il y a 52 éléments qui se trouvent dans la matière vivante. Parmi eux, 40-43 apparaissent constamment dans chaque organisme vivant vegetal ou animal et sont dénommés des bioéléments. 99,9% de la matière vivante est constituée seulement de 11 bioéléments appelés macroéléments (H,C,N,O, Na,Mg,P,S,Cl,K,Ca). Les microéléments peuvent être essentiels (Fe, Co,Ni,Cu,Zn,Cr,Mo,Mn,V,Sn,Si,F,I,Se) ou possibles essentiels (Al,

Br,Ba,Sr,Rb,As,B,Li,Ti).

Tous ces éléments jouent un rôle majeur dans l'organisme.

En s'appuyant sur son hypothèse concernant la structure de la terre, Goldschmidt a emis la classification géochimique suivante: des éléments lithophiles, calcophiles, siderophiles et atmophiles. (Tableau 2)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | - | - | |
| | | | I | | | | | II | | | | III | | | | | IV |
| | | Lithophiles | | | | Siderophiles | | | | | Calcophiles | | | | | Lithophiles | Atmophiles |

I-Eléments qui présentent affinité pour oxygène et se trouvent dans l'ecorce terrestre;

II- Eléments concentrés dans le noyau de fer ou sont solubilisés;

III-Eléments très solubles dans FeS et concentrés dans la partie sulfureuse;

IV- Eléments trouvés dans l'atmosphère.

## HYDROGÈNE ET SES ISOTOPES
( Z=1; A= 1,00797)

L'air inflammable obtenu par Paracelse au XVI$^{e}$ siècle, par action des acides sur le fer, était de l'hydrogène, mais les propriétés de ce gaz ne furent étudies qu'à partir de 1766, date à laquelle Cavendish le différencia des autres gaz combustibles. Avec Watt, il montra que sa combustion donne naissance à de l'eau.

Lavoisier a confirmé ces expériences et les a complétées par des mesures volumetriques et pondérales. C'est lui qui a proposé le nom d'hydrogène pour exprimer la propriété fondamentale que possède ce gaz d'engendrer l'eau.

ETAT NATUREL

Bien que l'hydrogène soit l'um des éléments les plus répandus à la surface de la terre, on ne le trouve qu'en petites quantités à l'état libre (dans les gaz volcaniques et dans les fumerolles des sols volcaniques). On trouve aussi de l'hydrogène dans les gaz naturels et sous forme d'inclusions gazeuses dans certains sels de mines de Stassfurt. L'air en contient normalement environ o,o1% en volume. À l'état de combinaison, l'hydrogène est très abondant dans l'écorce terrestre, dans le règne animal et dans le règne végétal. L'eau en renferme 1/9 de son poids. Enfin, c'est le principal constituant de l'atmosphère solaire externe, des nébuleuses et des étoiles, mais pas dans l'état moléculaire.

PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE

L'hydrogène joue industriellement un grand rôle; il intervient dans de nombreuses synthèses (ammoniac, méthanol, synthèse

Fischer, réductions d'oxydes et de dérivés métalliques etc).

La préparation au laboratoire se fait raremment et il est livré couramment en bouteilles d'acier dans lesquelles il est comprimé sous 150-200 atm.

Les sources d'hydrogène industrielles sont les suivantes:

- réduction de l'eau par le carbone et par les métaux (Fe,Na,K);
- extraction des gaz de cokeries;
- craquage d'hydrures de carbone (hydrocarbures) naturels ou artificiels;
- électrolyse de l'eau;

À partir de l'eau . La grande énergie nécessaire pour rompre la liaison ( $H_2 + 1/2O_2 = H_2O + 69$ kcal ) peut être fournie soit sous forme électrique (électrolyse), soit sous forme chimique (réduction).

Électrolyse des solutions aqueuses L'eau chimiquement pure est un mauvais conducteur d'électricité et ne fournit qu'un faible dégagement d'hydrogène à la cathode et d'oxygène à l'anode. Il faut lui ajouter un électrolyte (soit un acide avec des électrodes en platine, soit une base avec des électrodes en fer).

Les processus qui se produisent aux électrodes sont:

$$(-)\ 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-$$

$$(+)\ H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$$

Ce procédé donne en même temps, la quantité correspondante d'oxygène. Cette méthode est onéreuse on ne l'utilise que dans les régions ou le courant électrique est abondant.

Réduction de l'eau . Il s'agit de réaliser la réaction:

$$H_2O + X = H_2 + XO + Q$$

qui doit être exothermique. Q dépend de la stabilité de l'oxyde XO, donc de X, qui doit avoir des fortes propriétés réductrices. Bien que les métaux alcalins et alcalino-terreux agissent sur l'eau dès la température ordinaire, il ne saurait question de les utiliser à cause de leurs grands prix.

Le fer réagit sur l'eau à des températures plus ou moins élevées, selon l'état du métal. Avec le fer réduit, en présence d'eau pure, le dégagement d'hydrogène a lieu à 100°C, la réaction puisse se produire même à froid s'il y a du Hg. Au rouge, la réduction de la vapeur d'eau est réalisée facilement avec production d'oxydes: $Fe_3O_4$ et FeO.

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$$

$$3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2 \text{ (procédé industriel)}$$

Parmi les métalloïdes, le bore, le silicium , le phosphore, le carbone sont seuls capables de s'oxyder aux dépens de l'eau en dégageant de l'hydrogène, selon les réactions:

$$2P + 5H_2O \xrightarrow{1000^\circ C} P_2O_5 + 5H_2$$

$$C + 2H_2O \underset{}{\overset{500^\circ C}{\rightleftharpoons}} CO_2 + 2H_2$$

$$CO_2 + C = 2CO \ ; \ CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

La dernière réaction se produit à des températures basses, en présence d'un catalyseur (Ni,Co,Fe). Pour qu'on reste seul l'hydrogène, on enlève l'anhydride carbonique par lavage sous pression avec de l'eau et l'CO est éliminé par une solution de sel cuivreux. (les traces de CO).

La réaction de l'eau par le coke porté au rouge a une grande importance industrielle pour préparation du gaz à l'eau qui est un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène:

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 - 32 \text{ kcal}$$

La température du coke baisse et il faut le ramener au rouge par la réaction : $C + (O_2 + 4N_2) \rightarrow CO_2 + 4N_2 + 54 \text{ kcal}$

Le mélange "$CO+H_2$" peut être modifié pour des applications industrielles : on peut utiliser l'CO formé comme réducteur

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal}$$

C'est la réaction de conversion qui peut être réaliser à temperatures modérées (en présence d'un catalyseur- Ni,Fe,Cr).On peut l'appliquer aussi au gaz à l'eau et c'est plus souvent ce gaz qui est soumis à la conversion. Le gaz qui sort des convertisseurs contient comme impuretés,de la vapeur d'eau, $CO_2$ et CO.

Ce gaz peut servir:

-à la préparation de l'ammoniac

- à la synthèse du méthanol

- à la synthèse de Fischer

- <u>À partir d'hydrures métalliques</u> . Les hydrures alcalins et alcalino-terreux, simples ou complexes réagissent à l'eau dès qu'ils se forment:

$$\underset{\text{(hydrolithe)}}{CaH_2} + 2H_2O = 2H_2 + Ca(OH)_2$$

- <u>À partir des composés organiques</u> . Le cracking de la houille (la cokéfaction de la houille) est connu depuis longtemps Cette pyrogénation donne du gaz d'éclairage ou du gaz de four à coke suivant la façon dont on effectue cette pyrogénation ou suivant la nature des charbons utilisés. Les gaz de fours à coke présentent, en moyenne, la composition suivante en volume:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 50% | $N_2$ | 10-15% |
| $CH_4$ | 24 | $O_2$ | 1 |
| $CO_2$ | 4-5 | $C_2H_4$ et hydrocarbures lourdes | 4-5 |
| CO | 5 | | |

L'extraction de l'hydrogène devient intéressante à plusieurs titres, car elle permet notamment d'éliminer les éléments à faibles pouvoir calorifique ($H_2$) ou nuls ($N_2$, $CO_2$) en laissant un mélange ou dominent le méthane et le CO, ayant un pouvoir calorifique supérieur à 6000 cal/m$^3$.

En partant des hydrocarbures il y a trois méthodes de cracking : - dissociation thérmique du méthane (hydrocarbure léger)

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 - 19 \text{ kcal}$$

On obtient du "carbon black" (noir de carbone)

- action de la vapeur d'eau sur les paraffines:

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightleftharpoons nCO + (2n+1)\ H_2 - Q$$

- action ménagée de l'oxygène sur le méthane :

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2 + 14 \text{ kcal}$$

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2 - 51 \text{ kcal}$$

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 - 61 \text{ kcal}$$

Ces réactions ont lieu en présence de catalyseurs à des températures et pressions variables suivant la technique utilisée.

Préparation au laboratoire

Lorsqu'on a besoin d'une petite quantité d'hydrogène, on peut l'obtenir par l'action des acides ou des bases sur les métaux ayant un potentiel électrochimique supérieur à celui de l'hydrogène, soit le Zn, le Fe, l'Al .

Comme le zinc est d'autant plus difficile à attaquer qu'il

est plus pur, on calalyse la réaction par des sels de cuivre, d'or et d'etain. $Zn + H_2SO_4$ (étendu) $= ZnSO_4 + H_2$

Le zinc, l'aluminum et l'étain chauffés en présence de solutions concentrées de la potasse (KOH) ou de la soude (NaOH) donnent aussi de l'hydrogène.

$$2H_2O + Zn + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

## PROPRIETES PHYSIQUES DE L'HYDROGENE

L'hydrogène a une position tout à fait particulière parmi tous les éléments. C'est l'élément le plus legèr, d'une constitution extrêmement simple. Gaz moléculaire, incolore, insipide et insipide . Son point de fusion ($-259^0C$) et son point d'ebullition ($-252^o,7$) sont très bas, seuls ceux de l'helium sont inférieurs. L'hydrogène est très peu soluble dans l'eau (1l d'eau à $0^oC$ dissout 21,5 ml $H_2$). L'hydrogène étant le plus légèr, est aussi celui qui traverse le plus rapidement une ouverture en mince paroi. L'hydrogène diffuse également au travers de certains métaux quand leur température devient suffisante; Al, Ni, Fe, Pd etc en donnant des hydrures ou l'hydrogène existe sous plusieures formes ($H^+$, $H^-$, H) (Voir les hydrures).

La molécule d'hydrogène est diamagnétique. L'hydrogène est un mélange de trois isotopes ($^1_1H$, $^2_1D$, $^3_1T$) ou domine massivement l'isotope $^1_1H$. Partout ailleurs dans le tableau périodique les rapports des masses isotopiques sont beaucoup plus petits; mais dans le cas de l'hydrogène, les masses sont assez différentes pour provoquer d'importantes différences dans les propriétés physiques et chimiques. C'est ce qu'indiquent les dénominations distinctes

de chaque isotope: hydrogène, déutérium et tritium.

Le déutérium se trouve dans l'hydrogène normal dans la proportion de o,o156% et le tritium en quantités très faibles ($1/10^{17}$). Le tritium est radioactif avec une démi-vie de 12,4 années, et il émet des radiations $\beta$ "molles".

Les molécules $H_2$ existent sous deux formes, ortho et para, dont la transformation mutuelle est difficile en l'absence de catalyseurs. Les spins nucléaires sont considérés comme parallèls dans le première forme, et opposés dans la seconde.

Au point de vue de la fonction d'onde totale antisymétrique (revoir le problème des spins électroniques) et le principe de Pauli), le para-hydrogène ne peut occuper que les niveaux d'énergie rotationnels pairs (o, 2, 4,...) et l'ortho-hydrogène, les niveaux rotationnels impairs (1, 3, 5,...). Le para-hydrogène est alors la forme d'equilibre à très basses températures.
Le spectre d'emission de l'hydrogène obtenu par décharges électrique à basse pression comporte un grand nombre de raies qui ont pu être groupées en plusieures séries (Voir Les spectres atomiques

PROPRIETES CHIMIQUES DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est un élément d'électronégativité moyenne (2,1 selon Pauling). C'est pourquoi ses composés ressemblent à ceux du bore et du carbone (Electronégativités 2,o et 2,5).

L'hydrogène doit à sa structure électronique de pouvoir, théoriquement, être électropositif ou électronégatif avec les degrés respectifs + ou -1. En fait, il est pratiquement toujours électropositif. Mais son énergie d'ionisation est très grande (31o kcal). Aussi ne forme-t-il pas de composés purement ioniques, mais seulement covalents.

Il possède, d'autre part, une faible affinité électronique (16 kcal) l'ion $H^-$ n'existant que dans les hydrures alcalins et alcalino-terreux.

Pour discuter le comportement chimique de l'hydrogène, faut d'abord savoir quelles sont les formes sous lesquelles existe-t-il. Il y a de l'hydrogène moléculaire, atomique et à l'état naissant.

L'hydrogène atomique a été obtenu, en faisant passer la décharge dans le gaz sous quelques milliers de volts et pour des pression comprises entre 1 et 0,1mm Hg. Il y en a aussi tout dissocié à la surface du soleil (6500°C). Certains métaux absorbent aussi de l'hydrogène dans cet état ( par ex. Pt).

L'hydrogène libéré par réaction chimique se montre souvent plus actif que le gaz normal ($H_2$) vis-à-vis des corps reductibles présents dans le milieu où il se forme . Dans cet état particulier, on l'appelle hydrogène naissant. Il est naturellement tentant de supposer que l'hydrogène naissant n'est autre que de l'hydrogène atomique, donc non saturé de point de vue électronique et se dimérisant très rapidement, à moins qu'il ne se trouve en présence d'un corps oxydant, qui est réduit. Mais les conditions dans lesquelles on le prépare, n'appuie point cette hypothèse. De tels systèmes sont réalisés par les métaux alcalins ou alcalino-terreux et leurs amalgames au contact de l'eau; le Zn, le Fe, l'Sn, en présence de l'acide sulfurique, acide chlorhydrique etc. Dès qu'il se forme il réagit vivement sur la substance oxydante ($KMnO_4$, $MnO_2$,$K_2Cr_2O_7$)

$$2KMnO_4 + 5Zn + 16HCl = 2KCl + 5ZnCl_2 + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Les formes atomique et naissant de l'hydrogène sont plus actives que l'hydrogène moléculaire.

Ainsi, l'hydrogène atomique réagit avec le sodium, potassium à froid, en formant des hydrures NaH,KH. Les oxydes CuO,PbO,HgO, $Ag_2O$ sont réduits à froid. Le $BaSO_4$ et $PbSO_4$ donnent BaS, PbS, en présence de l'hydrogène atomique:

$$BaSO_4 + 8H = BaS + 4H_2O$$

Le soufre, l'arsenic, le phosphore, sont transformés en sulfure d'hydrogène, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié ($H_2S$, $H_3P$,$H_3As$). Les halogènes réagissent à froid et à l'obscurité et parfois violemment. Avec l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone on obtient de nombreux radicaux libres qui se condensent avec eux mêmes et l'on aboutit, soit à glioxal, soit à l'acide oxalique:

$CO + H \rightarrow HCO^{\bullet}$ ; $2HCO^{\bullet} \rightarrow CHO\text{-}CHO$

$CO_2 + H \rightarrow CO_2H^{\bullet}$ ; $2CO_2H^{\bullet} \rightarrow COOH\text{-}COOH$

La flamme de l'hydrogène atomique a été utilisée pour obtenir des températures très élevées , pouvant être utilisées à la soudur des métaux réfractaires. (4000°C).

Les réactions qu'on donne l'hydrogène gazeux sont les mêmes que pour l'hydrogène atomique, mais les conditions sont différente son pouvoir réducteur étant plus faible.

Réactions sur les halogènes. $H_2$ gazeux se combine à froid avec le fluor, même à l'abri de la lumière, le chlore se combine au -dessus de 400°C ou sous l'action de la lumière (réaction en chaîne), le brome soit au-dessus de 400°C, soit lentement à la lumière à partir de 100°C. Avec l'iode, la réaction commence au-dessus de 200°C en présence d'amiante platiné, C'est une réaction en equilibre : $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

Action sur l'oxygène. L'hydrogène brûle dans l'oxygène ou

dans l'air avec une flamme très chaude (3000°C), mais très pâle, avec formation de l'eau. La réaction se propageant très vite, elle donne lieu à une explosion, par suite de l'augmentation brusque du volume (elle est déclanchée si la température d'inflammation-550°C, est atteinte seulement dans un point du mélange). L'étude de la cinétique de cette réaction à conduit à admettre qu'elle résulte, non de l'union directe des atomes, mais de la succession de réactions du type:

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$$

$$H^* + H_2 + O_2 \rightarrow H + 2OH, \text{ etc.}$$

faisant intervenir des atomes et radicaux libres sous une forme active dont le nombre croît très rapidement. C'est un exemple de réaction en chaîne ramifiée. Au-dessous de 550°, la réaction reste lente. Elle est observable, à partir de 180°, mais se produit alors par chaînes non ramifiée, par exemple suivant le schéma proposé par Haber :

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$$

$$H^* + O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + OH, \text{ etc}$$

En présence d'un catalyseur, tel que le noir de platine, la réaction se produit à température normale et la chaleur est suffisante pour faire exploser le reste du mélange.

Action sur les autres éléments . Avec les non-métaux (S,C,N) ou avec les métaux, les réactions se produisent en conditions très différentes :

$$H_2 + S \xrightarrow{250^\circ} H_2S$$

$$3H_2 + N_2 \underset{\text{pression}}{\overset{\text{catalyseur}}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

$$H_2 + C \xrightarrow[\text{arc électrique}]{} C_2H_2$$

Pour la réaction avec les métaux , voir les hydrures.

Réduction des oxydes métalliques et des sels. Les oxydes des métaux nobles (Ag,Pt, Pd) sont réduits par l'hydrogène à l'état métallique, même à froid, tandis que ceux de Cu, de Pb, de Cd, à chaud :

$$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$$
$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

d'autres oxydes supérieurs ($MnO_2$, $V_2O_5$) sont réduits à d'autres oxydes inférieurs:

$$MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$$
$$V_2O_5 + H_2 = 2VO_2 + H_2O$$

Les sels métalliques ($AgNO_3$, $PdCl_2$, AgCl) sont réduits toujours à l'état métallique :

$$2AgNO_3 + H_2 = 2Ag + 2HNO_3$$

HYDRURES

L'hydrogène forme la classe des composés que l'on appelle des hydrures. Ils sont classés en plusieures catégories:

- hydrures de type salin
- hydrures métalliques
- hydrures covalents

Avec les éléments plus électropositifs, il forme des hydrures binaires de type salin, où apparaît l'anion $H^-$ (les métaux alcalins et alcalino-terreux). Avec les métaux de transition, des phases alliages se manifestent, aux propriétés essentiellement métalliques; ce sont les hydrures de type métallique. Avec les non-métaux d'électronégativité voisine, on obtient des molécules simples covalentes, telle $CH_4$. Enfin, avec les éléments plus électronégatifs, il y a formation de composés polaires, où l'hydrogène

est considéré comme électopositif.

Cette classification n'est pas du tout rigureuse, et les diverses classes tendent à s'interpénetrer.

L'hydrogène est un atome très petit; à l'état d'anion il est légèrement plus gros et son rayon effectif est de l'ordre de 1,47Å alors que le rayon ionique de l'ion $F^-$ est égal à 1,36Å. Son rayon covalent (0,30Å) est nettement inférieur à celui de tout autre atome et le proton a un rayon presque infinement petit, de l'ordre de $10^{-5}$Å.

Les structures et donc les énergies réticulaires des hydrures salins ressemblent à celles des fluorures. Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène serait présent à l'état plûtôt atomique que ionique, car les atomes sont assez petits pour occuper des lacunes interstitielles dans les structures métalliques compactes. Les distances intermétalliques diffèrent peu de celles des métaux purs, et ces hydrures sont considérés comme des hydrures interstitiels.

Dans les molécules covalentes simples, l'énergie de liaison diminue très nettement quand s'accroît la grosseur de l'atome lié à l'hydrogène. L'explication en est probablement un faible recouvrement de la petite orbitale de l'hydrogène avec les autres orbitales plus grandes. En raison de l'extrême petitesse du proton, son nombre de coordination ne peut dépasser 2 (ex. $HF_2^-$), et il ne peut former des réseaux tridimensionnels. En conséquence, tous les hydrures d'éléments plus électronégatifs que l'hydrogène, qu'ils soient presque entièrement covalents ou nettement polaires, peuvent être rassemblés dans un troisième groupe, les hydrures volatils. Dans ces hydrures, l'atome de l'hydrogène ne peut contribuer que faiblement à l'attraction de Van der Waals, par

l'énergie de London. Par contre, en raison de sa petitesse, il contribue fortement à la liaison hydrogène.

L'absence de squelette électronique interne peut aussi expliquer, au moins partiellement, que le rayon covalent effectif de l'hydrogène dans ces composés, soit inférieur à la demi-distance H-H dans la molécule $H_2$ (On ne peut pas admettre des contractions analogues à celles dans le $SiF_4$ qui s'expliquent par le rôle accepteur de Si).

Tenant compte de l'électronégativité de l'élément à qui est lié l'hydrogène, on peut faire la classification suivante:

- si l'électronégativité de l'élément est environ 1, l'hydrure a caractère ionique (les métaux alcalins et alcalino_terreux);
- si l'électronégativité de l'élément est supérieure à 1,6 , l'hyrure est covalent (ce sont les non-métaux, le Be, l'Al et les métaux Ga, Ge, Sn, Sb, Pb);
- pour des valeurs d'électronégativité intermédiaires, les hydrures sont de type métallique.

Préparation des hydrures

La plupart des hydrures sont de point de vue thermodynamique exothermiques. Ceux-là sont formés par les métaux les plus électropositifs et par les non-métaux les plus petits et les plus électronégatifs. Les chaleurs de formation fournissent de reinseignements pour indiquer si la formation des hydrures se fait, ou non, par réaction directe avec l'hydrogène.

Comme an l'a déja noté, la similitude des rayons des ions $F^-$ et $H^-$ devrait conduire à des énergies réticulaires voisines pour les fluorures et hydrures salins. De fait, on observe une ressem-

blance en ce qui concerne les chaleurs de formation des hydrures salins et des fluorures correspondants. Cependant, les fluorures ont des valeurs numériques supérieures , car la réaction:

$$2\bar{e} + F_2 \rightarrow 2F^-$$

est exothermique et dégage 129 kcal/mol, alors que la réaction:

$$2\bar{e} + H_2 \rightarrow 2H^-$$

est endothermique et absorbe 70 kcal/mol.

Les hydrures salins peuvent tous être obtenus par combinaison directe des éléments; la réaction s'effectue rapidement pour lithium à 600°, pour sodium à 300-400°, et pour les métaux alcalino-terreux entre 150-300°, Cependant vitesse de réaction et stabilité s'equilibrent souvent. Ainsi NaH commence à se décomposer au-dessus de 400° et sa préparation industrielle est réalisée à 300° avec une pression de 50-100 atm. d'hydrogène. La vitesse de réaction est nettement influencée par l'état de la surface solide, et on peut souvent l'accroître par addition de réactif agissant en surface, ou par dispersion de métal dans un hydrocarbure liquide.

Les hydrures de type métallique se forment par chauffage modéré d'un métal de transition convenable, en présence d'hydrogène. La stabilité de ces hydrures tend à decroître de façon irrégulière le long de la première série de transition ,elle semblerait plus forte dans la seconde série, et moindre dans la troisième, ce qui peut être lié aux distances interatomiques.

Le facteur important reste cependant la structure électronique du métal. En effet, les considérations sur les dimensions rélatives des atomes dans les composés interstitiels peuvent être erronées, les hydrures étant retenus dans le réseau par des forces

de liaison considérables. Si les chaleurs de formation des hydrures sont faibles, comparées à l'hydrogène moléculaire, la raison en est uniquement l'importance de la liaison dans ce dernier . Par contre, si on rapporte ces chaleurs de formation aux atomes de métal et de l'hydrogène (Figure 1), on voit mieux la grandeur réelle des forces qui retiennent les atomes d'hydrogène dans le réseau. C'est parce que l'hydrogène est présent à l'état atomique et non moléculaire dans l'hydrure de Pd.

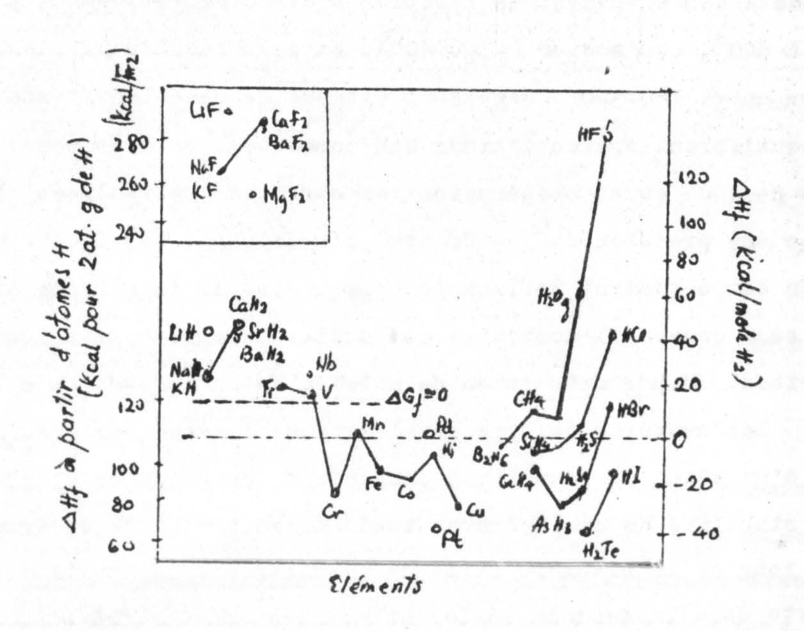



Figure 1. Chaleurs de formation d'hydrures

Les hydrures exothermiques (situés au dessus de la ligne pointillée inférieure) peuvent correspondre à des solutions concentrées d'hydrogène dans le métal, atteignant parfois la composition d'un composé défini.

La solubilité décroît quand la température augmente, ce qui n'est pas le cas pour les hydrures endothermiques, qui contiennent un atome d'hydrogène pour environ $10^5$ atomes métalliques à la pression atmosphérique de $H_2$ gaz.

Dans chaque période, la stabilité des hydrures volatils croît régulièrement , ainsi que les électronégativités. De même, sa decroissance le long des groupes peut être liée à la variation analogue d'électronégativité, mais plus probablement elle résulte du faible recouvrement d'orbitales de dimensions différentes. Ainsi, dans les deux séries : C,S,I et B,As,Te, les électronégativités sont semblables, mais les hydrures correspondants manifestent un caractère endothermique croissant. L'hydrogène se combine de façon explosive avec le fluor, ainsi qu'avec l'oxygène à température élevée .Ses réactions avec le chlore et le brome sont des exemples classiques de la cinétique des réactions entre gaz. La réaction: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, est industriellement très importante dans le procédé Haber, grâce à la fixation de l'azote atmosphérique. Les hydrures endothermiques ne peuvent être obtenus par intéraction directe des éléments que si on y apporte d'énergie. Cet apport vient d'une autre réaction chimique qui dégage l'énergie libre suffisante. Les deux réactions doivent être intimement liées et réalisées à basse température. Exemple: les hydrures de P,As,Sb s'obtiennent par action d'hydrogène naissant sur des composés solubles de l'élément; le $SiH_4$ par l'action de l'eau sur le siliciure de Mg, les autres hydrures du groupe IV par action des acides sur les alliages Mg-Sn,Mg-Pb etc .

Dans tous ces methodes l'hydrogène est d'abord combiné avec

un élément électronégatif, tel oxygène ou chlore, alors que l'élément constituant l'hydrure est lié faiblement ou fortement, avec un élément électropositif. Dans d'autres cas, c'est l'hydrogène qui se combine avec un élément électropositif, tel Li ou Al, et l'élément constituant l'hyrure réagit avec un élément electronégatif, ex.Cl: $6LiH + 2BCl_3 \rightarrow B_2H_6 + 6LiCl$

Les hydrures de Si,Ge,Sn,B,Ga,In se forment par action de $LiAlH_4$ (ou LiOH) sur les halogénures correspondants.

Les hydrures de Be,Mg,Zn,Cd utilisent des réactions du type:

$$Zn(CH_3)_2 + 2LiAlH_4 = ZnH_2 + Li\ AlH_3CH_3$$

D'autres méthodes chimiques impliquent la décomposition de composés alcoylés comme:

$$(Me_3C)_2Be \xrightarrow{250^\circ} BeH_2 + 2Me_2C{=}CH_2$$

$$(C_2H_5)_2Mg \xrightarrow{175^\circ} MgH_2 + 2C_2H_4 \text{ , etc}$$

## Structures et propriétés physiques des hydrures

Les hydrures de type salin, ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux possèdent des réseaux typiquement ioniques, ou les atomes métalliques forment tous des arrangement cubiques à faces centrées et les atomes d'hydrogène occupent les sites octaédriques.

Pour expliquer les propriétés des hydrures métalliques, on a suggéré trois "modèles" : le modèle interstitiel, celui du proton et celui de l'anion hydrure.

Le premier modèle, le plus fréquent, explique le mieux les structures admises et les légères variations de volume atomique par fixation d'hydrogène. Le second, rend compte de la diffusion rapide de l'hydrogène dans les hydrures et la brusque disparition

du magnétisme du palladium hydrogéné.

Le modèle de l'anion est le plus employé pour calculer les énergies réticulaires , où l'on arrive, à des résultats convenables. Mais comme la composition de ces hydrures varie avec la température et la pression d'hydrogène, les propriétés le font aussi. Par exemple, l'hydrure de palladium se comporte comme un conducteur métallique au-dessous de la composition $PdH_{o,5}$ et comme semiconducteur, au-dessus.

Les hydrures volatils (covalents) des éléments des groupes V,VI et VIIB ( 15,16,17 dans la nouvelle numérotation), semblent se présenter suivant un modèle très simple : chaque hydogène n'est lié qu'à un seul atome et forme une liaison simple avec chaque orbitale p moitié plein de l'autre élément; par exemple, H-S-H, H-O-H. L'hydrogène ne provoque jamais la dilatation de l'octet dans l'élément auquel il se combine, ce qui s'accorde avec la loi empirique d'électronégativité. Ainsi à $PCl_3$ correspond $PH_3$, mais il n'existe pas d'hydrure correspondant à $PCl_5$.

Les hydrures volatils fortement polaires ($H_2O$,$NH_3$,HF) présentent des anomalies de propriétés physiques par suite de liaison hydrogène.

Depuis longtemps, les structures des hydrures du groupe III, spécialement $B_2H_6$, sont d'un grand intérêt théorique. Ces composés sont dits "déficients en électrons", car ils disposent de plus d'orbitales que d'électrons pour les occuper. Des hydrures métalliques et apparentés sont également déficients en électrons, et ils adoptent alors des structures où chaque hydrogène a un nombre élevé de proches voisins (4) avec lesquels il ne peut pas former des liaisons simples par doublets électroniques.

On considère que les électrons se situent dans des orbitales moléculaires polycentriques qui engloberaient tous les atomes concernés . L'étude de la théorie des bandes a montré qu'on peut considérer de telles orbitales comme une combinaison d'orbitales atomiques individuelles. Les hydrures du groupe III (B,Al,Ga,In) ont cette tendance de former des orbitales multicentres mais dans une forme beaucoup plus localisée. (Voir "Les liaisons $\sigma$ délocalisées"). Les hydrures de bore de degrés supérieurs, dont les structures insolites ont été manifestées par diffraction X, peuvent aussi s'expliquer par des liaisons normales B-H et B-B, et des ponts B-H-B.

Propriétés chimiques des hydrures

Tous, sauf HF et $H_2O$, réagissent avec l'oxygène atmosphérique mais la réaction est lente avec les solides :

$$2LiH + O_2 = 2LiOH$$

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O \quad etc$$

La grande affinité pour l'oxygène et les autres éléments très électronégatifs explique le caractère réducteur des hydrures. Les plus réducteurs sont les hydrures salins, puisqu'ils sont formés de deux éléments très réducteurs. Ainsi, ils réduisent $CO_2$, en formiate, les sulfates en sulfures, les oxydes d'azote en ammoniac, selon les réactions:

$$LiH + CO_2 = LiCOOH$$

$$4LiH + Na_2SO_4 = Na_2S + 4LiOH$$

$$LiH + SO_2 = Li_2S_2O_4 + H_2$$

$$5LiH + 2NO + 3H_2O = 2NH_3 + 5LiOH$$

Le pouvoir réducteur croît à l'interieur de chaque groupe.

Ces hydrures agissent sur l'eau, dégageant de l'hydrogène:

$$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

On utilise LiH, $CaH_2$ pour le transport de l'hydrogène.

On observe avec l'ammoniac une réaction analogue:

$$LiH + NH_3 = LiNH_2 + H_2$$

La décomposition de certains hydrures (par ex. celui du bore) est utilisée soit pour déterminer leurs formules, soit pour enrober les métaux d'un film de bore, qui les rend très durs et résistants à l'oxydation et à la corrosion. Par décomposition du silane on obtient du silicium pur, utilisé pour l'électronique de l'état solide.

Les hydrures des éléments les plus électronégatifs ont un comportement acide, mais la forces des acides ne suit pas la valeur des électronégativités. Voici deux séries des acides classés par ordre d'acidité croissante:

$HF < HCl < HBr < HI$ et $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$

Les variations sont opposées à celles de la polarité des liaisons. Les hydrures volatils peuvent aussi agir comme bases sous l'influence de deux facteurs: d'une part, l'aptitude de l'hydrure à absorber la charge positive fournie par le proton ($NH_3$ $H_2O$ HF) et d'autre part, la force de la liaison nouvelle contractées avec l'hydrogène ($NH_3$ $PH_3$, $H_2O$ $H_2S$)

## Hydrures mixtes

On distingue deux types d'hydrures mixtes : ceux où seul l'ion $H^-$ agit comme ligand (coordinat) et d'autres où outre l'$H^-$ il y a d'autres ligands présents.

Du première type sont les hydrures des éléments B,Al,Ga ayant la formule : $M^I[BH_4]$- hydruroboranat, $M^I[AlH_4]$-hydruroalanat et $M^I[GaH_4]$- hydrurogalat.

Le II-e type d'hydrures sont formés par les métaux de transition.

Par exemple : $CoH(CO)_4$, $IrHCl_2(CO)(PR_3)_3$ (R = radical aryl ou alchyl) etc.

On les obtiennent par des méthodes spéciales :

$$4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl \quad \text{(milieu anhydre)}$$

$$LiH + Al + 3/2H_2 = Li[AlH_4]$$

$$BeX_2 + 2Na\ AlH_4 = Be[(AlH_4)_2] + 2NaX$$

$$BCl_3 + 4LiH = Li[BH_4] + 3LiCl$$

Ces hydrures sont utilisés comme réducteurs surtout en chimie organique. De deux hydrures mixtes, $Na[BH_4]$ et $Li[AlH_4]$, le second a une réactivité plus grande et une sélectivité plus faible dans les réactions organiques. Cela tient aux liaisons Al-H plus polaires que B-H, et à l'aptitude plus grande de Al à agir comme donneur. Ces hydrures réduisent les cétomes, mais $Na[BH_4]$ne réduit pas les esthers :

$$RCOOEt \longrightarrow R\text{-}CH_2OEt$$

# H A L O G È N E S

## GÉNÉRALITÉS SUR LES HALOGÈNES

La colonne 17 de la classification périodique comporte cinq éléments, le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate.

On leur donne le nom d'halogène d'après Berzelius, parce-qu'ils jouissent de la propriété d'engendrer des sels dans leurs réactions avec les métaux.

À cause de leur grande réactivité, les halogènes ne se trouvent pas libres dans la nature. Ces éléments forment un groupe des plus homogène. Ce sont en quelque sorte des metalloïdes par excellence. À l'état gazeux tous les halogènes forment des molécules diatomiques. Au fur et à mesure que le poids atomique augmente, l'état d'agrégation passe de celui de gaz, pour le fluor et le chlore, à celui de liquide pour le brome et solide pour l'iode. La coloration des halogènes est d'autant plus profonde que la masse moléculaire est plus élevée,

La liaison dans des molécules peut être décrite, d'après la theorie des orbitales moléculaires comme la différence entre six électrons sur des orbitales liantes ( $\sigma_g^2 \pi_u^2$) et quatre sur des orbitales antiliantes ($\pi_g^4$), soit à peu près une liaison simple. Cette description ne permet pas de prévoir la valeur anormalement basse pour la chaleur de dissociation de la molécule de fluor.

| | $F_2$ | $Cl_2$ | $Br_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Energie de dissociation (kcal/mol) | 38 | 57,1 | 45,5 | 35,6 |

Diverses explications ont été avancées pour décrire cette anomalie. Elle peut être due en partie aux contributions intramoléculaires élevées de Van der Waals dans les halogènes lourds. Un autre facteur, aussi important, prévu par Mulliken, peut être la contribution des orbitales d dans $Cl_2$ et les halogènes lourds, qui ne peut intervenir dans le fluor, qui n'a pas d'orbitales d. Cette dernière explication signifie que les liaisons simples, à partir de la deuxième série du tableau périodique, doivent être considérées comme partiellement multiples. D'autres calculs, n'utilisant qu'un simple modèle $p\sigma$ pour la liaison, suggèrent que l'anomalie réside dans l'importance de la répulsion électron-électron et de l'attraction électron-noyau dans les différentes molécules.

L'affinité pour l'électron varie de même manière, l'explication admise étant celle de la répulsion électron-électron pour le fluor,qui a un rayon atomique tout petit,et qui dépasse la force coulombienne. Comme le chlore possède donc la plus grande affinité électronique de tous les éléments, cela signifie que le transfert direct d'un électron d'un atome isolé à un autre, ne peut jamais être un procédé exothermique. La moyenne du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique (ligne pointillée , Figure 2) forme une echelle utile d'électronégativité (Mulliken), d'où les valeurs de Pauling peuvent être obtenues approximativement par division par une constante .

$$( X_P = \frac{I+A}{6,3} )$$

Les électronégativités des halogènes sont parmi les plus élevées du tableau périodique, ce qui laisse prévoir que les halogènes donnent des ions chargés négativement dans leurs composés.

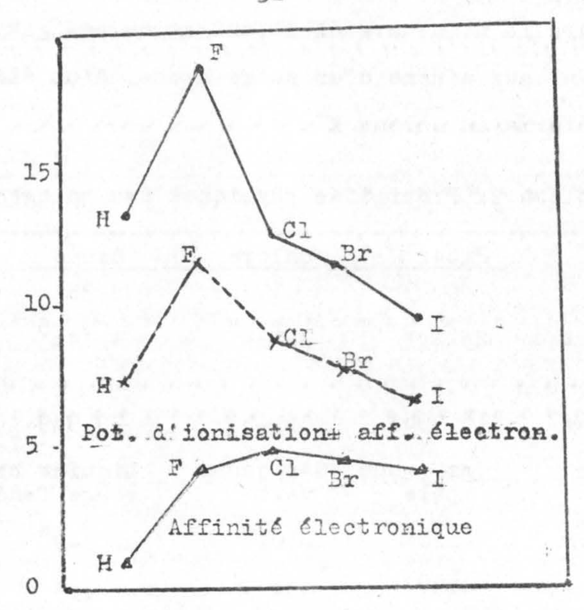



Figure 2. Potentiels d'ionisation et affinités électroniques des atomes d'halogènes

Les points d'ébullition et de fusion des halogènes augmentent dans le groupe suivant le diagramme des polarisabilités . À l'état solide, les molécules diatomiques existent toujours, mais le rapport des distances décroît dans le groupe, entre le plus proche voisin et l'autre voisin proche, ce dernier étant l'autre atome de la molécule. Ce phénomène indique que la liaison intermoléculaire devient relativement plus importante avec les atomes plus lourds. La solubilité dans l'eau décroît avec le poids atomique.

Le tableau 2 rassemble les propriétés physiques comparées des halogènes.

La configuration électronique générale est $ns^2np^5$. Tous les halogènes voisinent immédiatement avec un gaz inerte qui le suit dans la même série. Ce voisinage rend les halogènes particulièrement

aptes à prendre la structure électronique de ces gaz inertes grâce à l'aquisition, aux dépens d'un autre atome, d'un électron unique qui les transforme en anions $X^-$.

Tableau 2. Propriétés physiques des halogènes

| | Fluor | Chlore | Brome | Iode |
|---|---|---|---|---|
| Nr.atomique | 9 | 17 | 35 | 53 |
| Conf.électronique exterieure | $2s^2 2p^5$ | $3s^2 3p^5$ | $4s^2 4p^5$ | $5s^2 5p^5$ |
| Masse atomique | 18,9984 | 35,453 | 79,9o9 | 126,9o4 |
| Etat physique à 15°C | Gaz jaune pâle | Gaz jaune vert | Liquide brun rouge foncé | Solide noir éclat métal. |
| Temp.de fusion | -220° | -102° | -7° | +114° |
| Temp.d'ébullition | -187 | -34 | +59 | +184 |
| Temp.critique | -129 | +144 | +311 | +553 |
| Densité du liq. au point d'ebul. | 1,108 | 1,557 | 2,948 | 3,706 |
| Masse spécifique | 1,7o g/l à 0° | 3,21 g/l à 0° | 3,11 g/ml à 20° | 4,94 g/ml à 18° |
| Rayon de covalence (Å) | 0,64 | 0,99 | 1,11 | 1,28 |
| Rayon ionique de $X^-$ (Å) | 1,33 | 1,81 | 1,96 | 2,20 |
| Affinité élec.(eV) | 4,13 | 3,75 | 3,53 | 3,2 |
| Potentiel d'ionisation (V) | 17,34 | 12,95 | 11,8 | 10,6 |
| Electronégativité | 3,9 | 3,5 | 2,8 | 2,5 |

Cet état anionique est très stable, même pour l'iode dans les composés avec les éléments fortement électropositifs.

Par contre, l'état cationique n'est pas possible que pour les

halogènes lourds. Ces faits sont confirmés aussi par les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction correspondant aux équilibres du type : $2X^- - 2e \rightleftharpoons X_2$

$2F^- - 2e \rightarrow F_2$ -2,85 V

$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$ -1,358

$2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$ -1,o87

$2I^- - 2e \rightarrow I_2$ -o,5345

Le fluor a le pouvoir oxydant le plus grand, Ces valeurs mettent aussi en evidence la forte chaleur de solvatation de l'ion $F^-$, le seul anion sans doute qui fournisse un sel hydraté de potassium $KF.2H_2O$.

L'octet peut être atteint aussi par la mise en commun d'un électron d'un autre atome, en formant une liaison covalente simple ($X_2$, HX etc). Alors, la périphérie de l'atome saturé du point de vue covalentiel, contient 8 ou 6 électrons formant quatre ou trois doublets électroniques inutilisés à des liaisons .On peut penser que ces doublets pourront être employés par coordination à completer l'octet des atomes d'oxygène en formant des anions $[X{\rightarrow}O)_n]^-$ ou des molécules neutres $R-X(\rightarrow O)_{n'}$ , n pouvant atteindre 4, n' ne depassant 3.

Le fluor, seul, n'utilisera pas toutes ces possibilités : son électronégativité, son petit rayon, peut être l'absence d'électrons d, l'empêchent de se lier par covalence semi-polaire.

En echange, la série d'ions $[X(\rightarrow O)_n]^-$ est complète dans le cas du chlore ($ClO^-$, $ClO_2^-$, $ClO_3^-$ , $ClO_4^-$ ), pour le brome :$BrO^-$, $BrO_2^-$, $BrO_3^-$ et pour l'iode, la série s'étend jusqu'à n=6 : $IO^-$,$IO_2^-$, $IO_3^-$, $IO_4^-$, $IO_5^-$, $IO_6^-$, mais aux termes surnuméraires, correspond une

polyacidité croissante (c'est le résultat de la coordination de l'eau).

La réactivité chimique des halogènes décroît dans le groupe; le fluor se combine exothermiquement avec tous les éléments, sauf l'oxygène (même avec les gaz nobles), le chlore avec tous les éléments sauf l'azote, le carbone , l'iode avec tous les éléments sauf le soufre et le sélénium, l'azote et le carbone.

Le fluor tend à manifester la plus haut valence de l'élément avec lequel il se combine, en quoi il ressemble beaucoup à l'oxygène, soit en composés simples ($CoF_3$, $CuF_3$, $AgF_2$, $IF_7$), soit en complexes ($AlF_6^{3-}$, $SbF_6^-$ etc).

## ETUDE COMPARÉE DES HALOGENES

Historique. C'est en 1774 que Scheele a obtenu par voie chimique le chlore, en oxydant "l'acide marin" (HCl) par le dioxyde de manganèse, mais il n'a pas reconnu sa nature élémentaire. Celle-ci ne fut établi qu'après de longues recherches faites par Lavoisier, Berthollet, Gay Lussac et enfin Davy lui donna son nom (chlore = vert).

En 1811, c'est Courtois qui découvrit l'iode, en traitant par $H_2SO_4$ les eaux mères de sa fabrique de salpêtre et de soude (obtenue alors à partir des algues marines). Le nom d'iode a été proposé par Gay Lussac (violet).

Le brome fut découvert en 1826 par Balard, au cours de ses recherches sur les sels contenus dans les eaux mères des salines de la Méditéranée. Le nom de brome rappelle son odeur désagreable.

Le fluor, par contre, résiste longtemps aux efforts des

chimistes. Moissan ne parvint à l'isoler de ses fluorures, connus depuis longtemps, qu'en 1886, par électrolyse . Le nom dérive de celui de son principal minerai, le spath fluor, nom très ancien (de fluere= couler), qui fait allusion à sa fusibilité.

Quant à l'astate, dont le nom rappelle l'instabilité, est un élément radioactif (Corson, Mac Kenzie et Segré, 1940).

Etat naturel. Les halogènes ,sauf l'astate, ne sont pas d'éléments rares : le chlore est le plus largement répandu. Il constitue, en effet 0,2% de l'ensemble de la croûte terrestre, toujours à l'état combiné. Les eaux des mers en renferment des proportions variables sous forme de chlorures. Il existe à l'état solide dans de nombreux chlorures naturels: NaCl- sel gemme ou halite, . KCl- la sylvine, NaCl+KCl- la sylvinite, $MgCl_2.KCl.6H_2O$- la carnallite. Le brome et l'iode sont également des éléments marins (bromures et iodures), mais beaucoup moins abondants que le chlore. On connait, à l'état cristallisé quelques bromures et iodures métalliques naturels, par exemple, AgBr et AgI. En particulier, le brome accompagne, en faible quantité (1/300) le chlore dans les depôts de Stassfurt, comme bromocarnallite ou NaBr. En outre, l'iode existe à l'état d'iodate $NaIO_3$, mêlé aux nitrates de Chili.

Le fluor n'est pas présent dans l'eau de mer. Il est assez largement répandu dans la nature (0,08% de l'ecorçe terrestre), mais ses gisements riches sont bien localisés . Ils sont formés par le fluorite $CaF_2$ ou cryolite $Na_3AlF_6$. La fluoroapatite, $Ca_3(PO_4)_3F$, est commune dans les gisements des phosphates. Parmi les autres minéraux fluorés , il y a le topaze, $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, la tourmaline (borosilicate d'aluminium) et certains micas.

PRÉPARATION . Hormis le cas de l'iode sous forme iodate, tous les minérais des halogènes sont sous forme halogénures.

Il y a deux méthodes générales de traitement des halogénures qui permettent de réaliser la réaction $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$ :

- électrolyse de l'halogénure fondu ou dissous
- déplacement de l'halogène par oxydation par un élément plus électronégatif.

Étant l'élément le plus électronégatif, le fluor ne peut être préparé de manière satisfaisante par déplacement de ses composés par un autre élément; seules les méthodes électrolytiques sont efficaçes. La préparation du fluor se fait d'après le procédé initial de Moissan par electrolyse d'un mélange HF-KF fondu exempt d'eau. Suivant la composition du bains, la température d'électrolyse se situe entre $-23^o$ et $227^o$. Le plus souvent est utilisé le mélange 2(ou 3)HF.KF dont le point de fusion est situé entre 50 et 70°C. L'électrolyte le plus riche en HF ( KF.3HF) qui fond vers 56°C donne au cours de l'électrolyse le sel KF.2HF dont le point de fusion est voisin de 70°. Sans que la température dépasse cette valeur, l'électrolyte peut fournir une quantité importante de fluor Ces basses températures évitent la corrosion des creusets en acier ou en cupro-nickel (alliage Monel) et permettent l'utilisation d'anodes métalliques en nickel, par exemple.

Les réactions qui y se produisent seront :

$$2KF + 4HF \rightarrow 2K^+ + 2HF_2^- + 2HF$$

(Cathode) $2K^+ + 2e \rightarrow 2K$

(Anode) $2HF_2^- \rightarrow 2HF + F_2 + 2e$

$$2K + 4HF \rightarrow 2KHF_2 + H_2$$

le fluorure acide étant récupéré.

Le chlore est obtenu industriellement par electrolyse des halogénures fondus (NaCl,KCl) ou en solutions aqueuses (NaCl, KCl). L'électrolyse d'une solution de NaCl se fait dans une celule prévue d'un diaphragme ou mieux au cathode de mercure. Les réactions qui y se produisent sont :

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-; \quad 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$(-)\ H_3O^+ + e \rightarrow H_2O + H;\ 2H \rightarrow H_2$$

$$(+)\ Cl^- - e \rightarrow Cl\ ;\ 2Cl \rightarrow Cl_2$$

$$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$$

Mais cette tehhnique, la plus courante , met sur le marché une forte quantité de soude dont les débouchés n'existent pas. Aussi, des procédés chimiques sont employés , soit pour traiter les halogénures, soit pour traiter les hydracides (HX) dans les cas ou on les obtiennent comme résidus.

Les réactions générales sont :

$$2MX_n + nY_2 \text{ (un autre halogène plus électronégatif)} = 2MY_n + nX_2$$

$$4MX_n + nO_2 = 2nX_2 + 4MO_{n/2} \text{ (M peut être l'H avec } n = 1)$$

La première méthode est utilisable surtout pour le brome et l'iode, les halogènes qui oxydent l'halogénure seront le chlore pour préparer le brome et le chlore et le brome pour l'iode.

L'oxydation par l'oxygène d'un halogénure facile et totale pour brome et iode, est réversible dans le cas du chlore. Ces oxydations peuvènt être réaliser par des composés oxydants comme : $MnO_2$, $PbO_2$, $KMnO_4$, $CaOCl_2$ etc., suivant les réactions :

$$2KCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 = Cl_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2KCl + CaOCl_2 + H_2SO_4 = Cl_2 + CaCl_2 + K_2SO_4 + H_2O$$
(Chlorure de chaux)

$$2KBr(I) + Cl_2 = KCl(I) + Br_2\ (I_2)$$

Il y a aussi des méthodes spéciales . Pour le brome à partir d'un mélange $Br^- + BrO_3^-$ :

$$5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

ou $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$

L'iode peut être obtenu par réduction de l'iodate de sodium contenu dans des nitrates du Chili, par le sulfite acide de sodium ou par un mélange de sulfite acide de sodium et sulfite neutre de sodium:

$$2NaIO_3 + 6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2NaI$$

La solution obtenue est mélangée à des eaux-mères brutes contenant $NaIO_3$ dans la proportion de 5 à 1:

$$5NaI + 3H_2SO_4 + NaIO_3 = 3I_2 + 3Na_2SO_4 + H_2O$$

PROPRIETES PHYSIQUES

A l'état gazeux, les halogènes sont constitués de molécules diatomiques $X_2$, diamagnétiques, sans moment dipolaire. A haute température, la molécule $X_2$ se dissocie :

$$X_2 \rightleftharpoons 2X - Q$$

La chaleur Q de 38 kcal/mol pour le fluor, atteint 58 pour le chlore et tombe à 46 et 36 respectivement pour $Br_2$ et $I_2$. Pour $F_2$ la dissociation, à pression normale commence dès 800 K, alors que pour $Cl_2$ elle ne débute que vers 1200 K. Cette particularité est due à la répulsion qu'exercent entre eux les électrons de fluor et l'on peut penser à l'heure actuelle que la liaison dans $Cl_2$, $Br_2$ et $I_2$ est plus forte que dans $F_2$ par suite d'une hybridation des orbitales p et d, ce qui ne peut se produire dans $F_2$, qui n'a pas d'$\bar{e}$ d.

Un rayonnement lumineux intense peut également provoquer cette dissociation. On a affaire à une réaction photochimique due à l'absorption, par chaque molécule, d'un quantum d'énergie lumineux :

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl$$

Cette dissociation a été mise en évidence experimentalement par une augmentation de la conductivité thermique (Bermer).

Cette faible stabilité de la molécule $F_2$ renforce encore sa réactivité et la classe comme l'agent d'oxydation le plus puissant. À l'état solide, les halogènes forment des réseaux moléculaires où les molécules $X_2$ sont unies les unes aux autres par des forces de Van der Waals. Ces réseaux moléculaires se caractérisent par deux distances : $d_1$- intramoléculaire, qui sépare deux atomes formant molécules, $d_2$- intermoléculaire qui donne la distance entre deux atomes les plus proches de deux molécules voisines.(tableau 3)

Tableau 3. Distances $d_1$ et $d_2$ dans les molécules des halogènes (Å)

| Molécule | $d_1$ | $d_2$ |
|---|---|---|
| $F_2$ | 1,435 | - |
| $Cl_2$ | 1,989 | 2,79 |
| $Br_2$ | 2,284 | 3,30 |
| $I_2$ | 2,667 | 3,54 |

Ces nombres illustrent parfaitement l'indépendance des molécules et expliquent les faibles températures et chaleurs de fusion. La couleur des halogènes s'intensifie quand le numero atomique augmente : $F_2$ et presque incolore, $Cl_2$ jaune-verdâtre, $Br_2$ est

rouge à l'état gazeux et liquide et à l'état solide a une éclat métallique . L'iode, à la température ordinaire est un solide cristallin , fondu a une couleur noir qui paraît brune par transparence en couche mince (114°C). Le $Br_2$ liquide serait légèrement conducteur par suite d'une dissociation en $Br^+$ et $Br^-$. L'iode a une faible conductibilité à laquelle les impuretés ne seraient pas étrangères. Quand on chauffe l'iode par petite quantité et dans un état de division suffisant, la forte tension de vapeur du solide en provoque la sublimation rapide et totale au 114°C. Mais si on opère en masse ou dans un récipient clos à température uniforme, la fusion est facilement observée .

On ne peut pas parler d'une solubilisation dans l'eau des halogènes, puisqu'ils s'y combinent en formant des composés chimiques :

$$F_2 + H_2O = 2HF + O$$

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HXO + HX \quad (X= Cl,Br,I)$$

Mais comme l'équilibre est fortement déplacé vers la gauche, surtout pour les deux dernièrs halogènes , on peut la considérée au moins en première approximation, comme un phénomène physique . Le chlore et le brome donnent des hydrates du type $X_2.6H_2O$, analogues aux hydrates des gaz rares, au-dessous de 9°,6 sous pression atmosphérique.

Les halogènes se dissolvent dans des solvants organiques. L'iode, qui est violet à l'état gazeux, se dissout dans des solvants variés pour donner des solutions colorées. La couleur est généralement violette dans les hydrocarbures aliphatiques, $CCl_4$ ou $CS_2$ et brune dans les solvants contenant de l'oxygène ou de l'azote. On trouve toutefois, des variations de couleur avec la

température,; ainsi les solutions dans $CS_2$ deviennent brunes au réfroidissement, alors que les solutions dans les solvants oxygénés deviennent violettes par chauffage. Le spectre d'absorption montre une nouvelle bande dans l'ultraviolet; elle provient d'un transfert de charge dans lequel un état ionique excité est produit à partir d'un état fondamental non ionique. Il existe une rélation linéaire entre la longueur d'onde de l'absorption maximale de la nouvelle bande et le potentiel d'ionisation du solvant donneur d'électrons. Les complexes d'iode formés ont des chaleurs de formation de l'ordre de quelques kcal/mol : benzène - 0,85; dioxane- 3,25; pyridine - 7,95.

Des complexes similaires se forment avec $Br_2$, ICl et IBr.

La diffraction des rayons X a montré que le complexe benzène-brome, possède une structure en longues chaînes, ou les molécules $Br_2$ sont perpendiculaires aux cycles aromatiques.

--- Br - Br --⬡--Br-Br--⬡--Br-Br--

Figure 3. Structure du complexe brome/benzène

L'iode forme des complexes très colorés avec les composés polyhydroxylés , comme l'amidon ou l'amylase, Cette coloration bleue extrêmement sensible disparaît vers 60-70° et reparaît à froid. Elle est detruite par addition d'alcool, quand la concentration atteint 50/100 . La quantité d'iode adsorbé est d'ailleurs accrue par la présence dans le liquide d'iodure ou d'acide iodhydrique, la quantité adsorbée est constante, le rapport $KI/I_2=2/3$ (Angelescu ,Mircescu, Euler). L'explication structurale de la coloration a été fournie par l'examen aux rayons X.

L'amidon se présente comme une molécule unidimensionnele enroulée en hélice et comportant six résidus de glucose $C_6H_{10}O_5$ par pas. L'iode occupe l'espace libre interne dont le diamètre moyen est d'environ 8Å. Au fur et à mesure que l'hydrolyse se produit topochimiquement, la couleur passe du violet-bleu au rouge- brun en même temps que le diamètre du canal augmente.

## PROPRIETES CHIMIQUES DES HALOGENES

Le fluor, tête de la colonne des halogènes, se distingue par de nombreuses propriétés , soit à l'état élémentaire, soit combiné. Le fluor étant le plus électronégatif des éléments, il donnera des réactions plus violentes que les autres halogènes.

En fait, le fluor se combine à tous les éléments directement sauf à l'azote, Le carbone qui ne réagit pas avec les autres halogènes, est attaqué à chaud même sous forme de graphite, en séparant des fluorures de graphite (Voir le carbone). -

A partir de 1962, c'est la chimie des gaz rares qui s'est developpée, surtout celle des fluorures de kripton, xenon et radon.

Le caractère électronégatif des halogènes décroît du fluor à l'astate. On observe une variation brusque de fluor à chlore, et une, plus faible, de chlore à brome.

Action sur les métalloïdes

- sur l'hydrogène . Le fluor présente une forte affinité pour l'hydrogène. Il se combine à froid, même à l'obscurité. Le fluor s'enflamme dans une atmosphère d'hydrogène. La vivacité de la réaction dépend de la manière dont est réalisé le contact entre les deux éléments. Par exemple, dans le verre on observe

une lente diminution de pression à -190°C,; dans le quartz on observe une explosion à -80° et -190°C et dans l'argent il y a explosion à 20°C.

La température de la flamme $H_2$-$F_2$ est la plus élevée de toutes celles des flammes connues, estimée à 4300± 150 K.

Le chlore brûle dans l'hydrogène ou, inversement, l'hydrogène dans le chlore. Les deux gaz mélangés peuvent rester indéfiniment en contact dans l'obscurité . Un rayon de soleil, un éclair de magnesium suffissent pour provoquer une combinaison rapide qui, par suite du dégagement de chaleur, est accompagnée d'une augmentation de volume presque instantanée , produisant une onde explosive lumineuse et sonore.(Réaction en chaîne, non-ramifiée).

$$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl - Q$$

$$Cl + H_2 = HCl + H + q_1$$

$$H + Cl_2 = HCl + Cl + q_2$$

et ainsi de suite, la vitesse de propagation étant de plus en plus grande par suite de l'augmentation rapide de température.

La vapeur de brome ne se combine pas à l'hydrogène sous l'influence de la lumière. Il est nécessaire de chauffer, mais la réaction une fois amorcée se propage grâce à l'énergie libérée. La combinaison de deux gaz ne se fait pas suivant une loi simple, l'ordre de réaction est fractionaire.

Avec l'iode, la réaction est encore moins vive, la combinaison commence au-dessus de 200°C et, à cette température, la dissociation de HI est déja appréciable (Bodenstein).

-sur l'oxygène . Par l'action de l'ultra violet sur un mélange de fluor et d'oxygène liquide, on observe un jaunissement de la solution d'ou précipitent des cristaux rouge $F_2O_3$ qui perdent

aisement l'oxygène et donne le composé $O_2F_2$.

$$F_2 + 3/2O_2 = F_2O_3 \; ; \; F_2O_3 \rightarrow O_2F_2 + 1/2O_2$$

Seul l'iode peut réagir encore avec l'oxygène dans des conditions spéciales : $2I_2 + 9/2\,O_2 \xrightarrow[Pt]{h\nu} I_4O_9$

En présence de décharges électriques il y a formation de $I_2O_5$.

Les autres metalloïdes tels que soufre, sélénium et tellure, forment avec les halogènes des halogénures. Ainsi, le fluor les hexafluorures correspondants, le chlore $S_2Cl_2$, $SCl_2$, $SCl_4$ (de même avec le Se et le Te), le brome $S_2Br_2$, $SBr_4$ et l'iode ne réagit pas. Le phosphore et l'arsenic donnent les trihalogénures et les pentahalogénures.

Réaction entre les halogènes . Le fluor réagit dans des conditions différentes avec tous les halogènes, en formant des composés interhalogénés:

$$2F_2 + Cl_2 \xrightarrow{250^o} ClF + ClF_3$$

$$F_2 + Br_2 \xrightarrow{20^o} 2BrF$$

L'iode brûle avec une flamme pâle.

$$I_2 + 5F_2 = 2IF_5$$

- Sur les métaux . Il y a formation des halogénures supérieurs dans le cas du fluor, inférieurs, dans le cas de l'iode.

Tous les métaux sont attaqués par le fluor suivant des conditions variables. Exemple : Na, K sont attaqués dès la température ordinaire, le fer réduit par l'hydrogène brûle aussi à froid, le ruthénium au rouge sombre, le platine vers 500-600°C, etc.

Les autres halogènes réagissent sur les métaux en formant des halogénures, mais les réactions sont moins violentes.

Voila, par exemple, l'action du brome sur les métaux paraît

dépendre de la présence de traces d'eau, au moins à froid. Seuls le potassium et l'aluminium réagissent violemment à la température ordinaire, le sodium et le magnesium vers 300°C. Il se forme du bromure (Mg,Al), le métal décompose en même temps l'eau et donne un oxyde et de l'hydrogène.

$$3Al + 3/2Br_2 + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2 + AlBr_3$$

Lorsque le brome est sec, on peut se former à la surface du métal une couche adhérente de bromure qui le protège.

- Action sur les composés hydrogénés

Ayant une grande affinité pour l'hydrogène, les halogènes décomposent tout composé hydrogéné, en les oxydant.

Le fluor décompose violemment l'eau en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène ozonisé:

$$F_2 + H_2O = HF + O$$

En milieu alcalin il se forme :

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

Les autres trois halogènes, comme on a dèja vu, forment :

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HXO$$

L'$H_2S$ , l'$NH_3$ sont décomposés par les halogènes :

$$H_2S + 4F_2 = 2HF + SF_6$$

$$2NH_3 + 3F_2 = 6HF + N_2$$

La réaction du chlore avec l'$H_2S$ donne :

$$H_2S + 2Cl_2 = 2HCl + SCl_2$$

et avec l'$NH_3$ (g) :

$$3Cl_2 + 4NH_3 = NCl_3 + 3NH_4Cl$$

$$NCl_3 + NH_3 = 3HCl + N_2$$

Avec une solution d'$NH_3$, il se forme des produits de substitution

instables comme $NH_2Cl$ (monochloramine) et $NHCl_2$ (dichloramine) qui conduisent à l'azote :

$$NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + HCl$$

L'$H_2S$ est attaqué à froid par le $Br_2$ , en déposant du soufre :

$$H_2S + Br_2 = S + 2HBr$$

ou dans un exces de brome il y a formation de $S_2Br_2$. L'$NH_3$ est oxydé par le $Br_2$ , en azote :

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$$

Si la réaction se produit dans l'ether (-50°C), on se forment comme intérmediares $NH_2Br$ et $NHBr_2$.

La réaction de l'iode sur l'$H_2S$ est catalysée.

Action sur les composés halogénés

Le fluor déplace tous les halogènes de leurs composés soit hydrogénés, soit métalliques; le chlore substitue le brome et l'iode, et le brome, seulement l'iode.

Examples : $2NaCl + F_2 = 2NaF + Cl_2$

$$2PCl_3 + 3F_2 = 2PF_3 + 3Cl_2$$

$$CCl_4 + 2F_2 = CF_4 + 2Cl_2$$

$$HBr + Cl_2 = Br_2 + 2HCl, etc$$

Avec un certain nombre de fluorures métalliques, le fluor peut donner des fluorures de valences supérieures : $PbF_4$, $CoF_3$, $CrF_3$, même avec les autres halogénures :

$$2CoCl_2 + 3F_2 = 2CoF_3 + 2Cl_2$$

$$Cl_2 + 2NaBr = 2NaCl + Br_2$$

Action sur les hydroxydes alcalins

Le fluor réagit sur une solution concentrée de NaOH, en formant $OF_2$ (difluorure d'oxygène):

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

Les autres halogènes, réagissent d'une manière différente:
à froid. $2NaOH + X_2 = NaX + NaXO + H_2O$
à chaud (t > 30°)

$$6NaOH + 3X_2 = 5NaX + NaXO_3 + 3H_2O$$

On voit donc, que de nombreuses réactions de dismutation sont possibles avec les halogènes, et plusieurs dépendent du pH. (Une dismutation est une réaction ou un élément forme des composés ou ses états d'oxydation sont inférieurs et supérieurs à ceux de départ).

Action sur les oxydes métalliques

Les halogènes réagissent sur les oxydes métalliques en formant des halogénures :

$$MO + X_2 = MX_2 + 1/2O_2 \quad (ZnO, PbO, SnO, etc)$$

Avec CaO, la réaction du chlore est souvent difficile et conduit à un equilibre :

$$CaO + Cl_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaCl_2 + 1/2O_2$$

Elle devient totale en admettant un réducteur qui élimine l'oxygène, déplace la réaction dans le sens 1 et apporte sa chaleur de réaction. C'est une réaction générale de préparation des chlorures et des bromures à partir des oxydes.

Exemple : $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$

D'autres réactions d'oxydation

Dans la plupart de réactions qu'on a présenté ici, ressorte le caractère oxydant des halogènes. Ce pouvoir décroît dans le groupe, l'iode jouant parfois même le rôle de réducteur.

Le fluor transforme les sulfites en sulfates, les sulfates en persulfates, les sels de manganèse(II) en acide permanganique, les

sels de chrome (III) en acide chromique, etc.

$$2Na_2SO_3 + F_2 = Na_2SO_4 + 2NaF + O_2$$

$$2KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2HF$$

$$2(NH_4)_2SO_4 + F_2 = (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4F$$

$$2MnSO_4 + 5F_2 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 2H_2SO_4 + 10HF$$

Le chlore transforme les sulfures en sulfates, les sels de chrome(III) en chromate, le manganese(II) en d'autres états supérieurs d'oxydation. Le brome se comporte vis-à-vis de ces réducteurs d'une manière analogue au chlore, mais les réactions sont moins violentes :

$$ZnS + 4Cl_2 + 4H_2O = ZnSO_4 + 8HCl$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Cl_2 + 16NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 6NaCl + 8H_2O$$

$$MnSO_4 + Cl_2 + 6NaOH = Na_2MnO_3 + 2NaCl + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2MnSO_4 + 5Cl_2 + 16NaOH = 2NaMnO_4 + 10NaCl + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$$

L'iode est le seul halogène qui puisse être oxydé directement en $I_2O_5$ par $ClO_2$, $HNO_3$, le chlore , en présence d'eau :

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

$$2I_2 + 5ClO_2 = 2I_2O_5 + 5/2Cl_2$$

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Ces dernières réactions illustrent le caractère réducteur de l'iode

Une réaction très intéressante est celle avec le thiosulfate de sodium. Le chlore et le brome oxydent $Na_2S_2O_3$ jusqu'à l'anion $SO_4^{2-}$, tandis que l'iode le transforme en l'anion tetrathionique:

$$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Une des méthodes volumetriques pour le dosage de l'iode est basée sur cette réaction.

On résume toutes ces propriétés, en indiquant simplement que l'électronégativité des halogènes diminue en groupe et que le caractère métallique augmente du fluor à l'iode, ce qui se voit par les composés chimiques qu'on les forment.

## DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS

Les dérivés hydrogénés de formule HX présentent de fortes analogies tant à l'état gazeux (halogénures d'hydrogène), dans leurs propriétés physiques, qu'à l'état dissous (hydracides halogénés ) dans leurs propriétés chimiques.

Tableau 4. Caractères des halogénures d'hydrogène

| | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| Chaleur de formation en kcal/mol à20$^o$ | +64,4 | +21,9 | +7,3 | +1,32 |
| Distance X-X en Å (dans le gaz) | o,92 | 1,276 | 1,41o | 1,62 |
| Moment dipolaire (en Debye, gaz) | 1,91 | 1,o4 | o,79 | o,38 |
| Point de fusion | -83$^o$1 | -114$^o$8 | -86$^o$9 | -50$^o$7 |
| Point d'ebullition | +19$^o$5 | -84$^o$9 | -66$^o$8 | -35$^o$4 |
| Chaleur de fusion (kcal/mol) | 1,o94 | o,5o5 | o,575 | o,686 |
| Chaleur de vaporisation (kcal/mol) | 1,85o | 3,85 | 4,21 | 4,72 |

## PRÉPARATION DES DÉRIVÉS HYDROGÉNÉS

- Synthèse directe La réaction $H_2 + X_2 = 2HX + Q$ , est caractérisée par la valeur de Q. La réaction est totale et explosive pour le fluor même à très basse température, quand le fluor

et l'hydrogène sont solide. Elle est totale pour l'HCl et l'HBr et réversible pour HI. Cette synthèse est appliquable industriellement pour HCl et parfois pour HBr.

- Action d'un acide sur une halogénure C'est la méthode employée pour l'HF: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$

L'acide sulfurique ne doit pas être trop concentré, sinon intervient une réaction sécondaire :

$$HF + H_2SO_4 = HFSO_3 + H_2O$$

acide fluosulfonique

Ce fut longtemps la méthode industielle d'obtention de HCl, lorsque le $Na_2SO_4$ était la mathière première de la préparation de la soude (procédé Leblanc) :

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

Cette réaction est utilisée encore, mais avec KCl qui fournit un engrais, $K_2SO_4$ et HCl , comme sous-produit.

HBr et HI peuvent être obtenus d'une manière analogue, mais l'$H_2SO_4$ ne convient pas; il est en effet réduit par HBr et HI. C'est pour cela qu'on emploie $H_3PO_4$ (acide phosphorique).

$$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + Br_2 + H_2O$$

- Hydrolyse des halogénures métalloïdiques. Les halogénures métalloïdiques, par exemple $PX_3$, sont hydrolysés en formant HX.

$$PX_3 + 3HOH = H_3PO_3 + 3HX$$

Mieux que d'utiliser les halogénures, faire réagir le phosphore rouge sur l'halogène, en présence d'eau :

$$2P + 3X_2 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HX$$

Comme $H_3PO_3$ dismute :

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + H_3P$$

il y a danger pour le cas ou on utilise l'iode., de boucher l'installation à cause de la formation de l'iodure de phosphonium, $PH_4I$ solide, d'après la réaction :

$$H_3P + HI = PH_4I$$

C'est pour cela qu'il faut prendre toujours l'halogène en excès.

$$2P + 5X_2 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HX$$

- Action d'un halogène sur un composé hydrogéné

Le barbotage d'hydrogène sulfuré dans l'eau de brome ou l'eau iodée donne :

$$H_2S + X_2 = 2HX + S$$

On peut aussi déplacer l'hydrogène de composés organiques:

$$C_{10}H_8 + Br_2 = C_{10}H_7Br + HBr$$

(naphtalène)

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

## STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES

Dans les conditions normales, les halogénures d'hydrogène sont des gaz, fumants, incolores, odeurs piquantes, très corresifs, facilement liquéfiables, solubles dans l'eau. Molécules covalentes, polaires.

Les propriétés physiques de l'HF montrent une association dans tous états d'agrégation. Celles-ci doivent leur existence à des liaisons hydrogène. À basse température il y a $(HF)_6$, qui par élévation de la température se dissocie, un peu au-dessus de son point de vaporisation existant un équilibre entre les formes $(HF)_2$, $(HF)_3$ et HF, le dernier restant seul à 100°C. Cette association entraîne des caractéristiques thermiques (points de fusion et d'ébullition, chaleurs de fusion et d'ébullition, conductivité

thermique) anormalement élevées vis-à-vis des autres halogénures d'hydrogène. À l'état liquide, l'HF anhydre a un grand pouvoir dissolvant, les solutions des sels (les fluorures, en particulier) sont très conductrices, par suite de la valeur élevée du pouvoir diélectrique et de la faible viscosité. L'ionisation des sels est différente de celle que l'on observe habituellement dans l'eau. Des sels binaires qui dans l'eau donnent deux ions, peuvent en donner quatre en milieu fluorhydrique, Il en résulte non seulement un accroissement de conductivité, mais également une plus grande élévation du point d'ebullition :

$$KNO_3 + 2HF = K^+ + H_2NO_3^+ + 2F^-$$

Il en est de même pour l'acide acétique pouvant être accepteur d'hydrogène, ainsi que l'acide sulfurique et l'acide azotique, tandis que l'acide perchlorique se comporte comme amphotère.

$$CH_3COOH + 2HF \rightleftharpoons HCH_3COOH^+ + HF_2^-$$

Tous les hydracides peuvent être facilement liquéfiés par abaissement de la température, ainsi que solidifiés en des solides cristallins, réseaux moléculaires.

Le moment dipolaire, donc la participation ionique décroît quand Z augmente, car l'électronégativité de l'halogène décroît.

Les solutions aqueuses saturées renferment des quantités d'HX plus grandes que celles qu'on contiennent les HX livrés par l'industrie. La distillation des solutions de n'importe quel titre fournissent des liquides azéotropes (HF 36%, HCl 20%, HBr 45%, HI 56%). Les halogénures d'hydrogène, de même que les solutions concentrées , fument fortement à l'air humide. Ils donnent en effet avec l'eau de l'atmosphère , des solutions dont la tension

de vapeur est beaucoup plus faible que celle de l'acide. Les gouttelettes de solution constituent le brouillard caractéristique. À basses températures, de solutions aqueuses, se séparent des hydrates de formules $HX.nH_2O$ ou n= 1,2,3,4.

Les solutions aqueuses se comportent comme des acides. Celle de l'HF présente les propriétés caractéristiques des acides faibles à l'encontre de celles des autres HX. La chaleur de néutralisation est aussi inférieure à la normale (qui est 13,7 kcal/mol). L'acidité augmente en groupe, l'HI étant le plus fort des hydracides. Cette variation peut être expliquée par l'accroissement du rayon des halogènes du fluor à l'iode et donc par une ionisation en même sens. La stabilité des molécules des HX varie de même sorte, l'HI étant le plus instable.

PROPRIETES CHIMIQUES DES HX

L'HF se différencie des autres composés hydrogénés aussi de point de vue chimique.

Les HX purs sont peu réactifs. À l'état gazeux ou en solutions aqueuses attaquent les métaux, en formant des halogénures.
Avec ceux classés au-dessus de l'hydrogène, le libèrent à l'état naissant et avec ceux d'après l'hydrogène, ne réagissent qu'en présence d'un oxydant (sauf Au,Pt,Ta).

$$Cu + 2HX + 1/2O_2 = CuX_2 + H_2O$$

En raison de l'action réductrice qu'ils exerçent (sauf HF), on n'obtient que le halogénure au minimum .

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

L'oxygène est sans action sur le fluorure d'hydrogène ce qui

signifie qu'il ne manifeste vraiment aucune propriété réductrice. Les autres halogénures d'hydrogène sont de plus en plus aisément oxydés par l'oxygène et par d'autres oxydants comme: $KMnO_4$, $MnO_2$, $PbO_2$, $CaOCl_2$ , l'acide iodhydrique pouvant être oxydé même par $FeCl_3$.

$$4HX + MnO_2 = MnX_2 + 2H_2O + X_2$$

$$HI + FeCl_3 = 1/2I_2 + FeCl_2 + HCl$$

Le caractère réducteur se manifeste aussi en solution, ainsi que les propriétés acides (propriétés générales des acides).

Les halogènes sont substitués de leurs HX par des halogènes plus actifs que ceux qu'ils en contiennent.

$$2HBr + Cl_2 = Br_2 + 2HCl$$

Seul de tous les hydracides, HF attaque le dioxyde de silicium et l'oxyde de bore. Avec une solution d'HF, il se forme $H_2SiF_6$, l'acide hexafluorosilicique, qui est soluble dans l'eau et dont tous les sels, à l'exception de celui de potassium, sont également solubles .

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF \quad \text{(par chauffage)}$$

$$8HF + B_2O_3 = 2HBF_4 + 3H_2O \quad \text{ou}$$

$$6HF + B_2O_3 = 2BF_3 + 3H_2O$$

La verre est attaqué dès la température ordinaire et c'est pour cette raison que sa conservation se fait dans des flacons en plastique ou en fûts en tôle de fer.

Usages HF sert pour gravure sur verre, opérations de décapage, en fonderie, comme antiseptique, dans la synthèse chimique, dans l'analyse pour désagrégation des roches.

Les autres acides sont des produits chimiques industriels

utilisés en métallurgie, en sucreries (revifications du noir animal), dans l'industrie farmaceutique, dans la brasserie (malterie) distillerie, etc.

## HALOGÉNURES

Sont des composés formés par les halogènes avec d'autre élément.

Classification En dépit des différences substantielles entre chacun des halogènes, leurs composés se ressemblent suffisamment pour permettre une classification collective. Les variations du caractère halogéné dans le tableau périodique montre certaines ressemblances avec les variations trouvées dans le cas des hydrures, mais le diagramme est modifié par le caractère plus électronégatif (F) et les plus grandes dimensions et polarisabilités des halogènes (I).

Pour faciliter la classification des halogénures, vaut mieux, tout d'abord, qu'on les divise en halogénures des éléments des groupes principaux et ceux des métaux de transition.

Ainsi, ceux du premier groupe peuvent être considérés comme ioniques, covalent-ioniques (semi-ioniques) et covalentes (moléculaires).

Avec les éléments situés à l'extrême gauche du tableau périodique , se forme, comme avec l'ion hydrure, un groupe de composés du type salin, mais avec des chaleurs de formation et des stabilités supérieures à celles des hydrures. Ce sont les éléments du I-è groupe, II-e groupe (- Be) et $AlF_3$ .

On connait en détail les structures de ces halogénures (du type $CsCl$,$NaCl$,$CaF_2$, $TiO_2$). $AlF_3$ adopte toujours une structure

cubique aux faces centrées où $Al^{3+}$ occupe 1/3 de sites octaédriques . Des structures ioniques sont plus communes avec le fluor qu'avec les autres halogènes, et de même, dans le colonne 16, plutôt avec l'oxygène, qu'avec le soufre, le sélénium ou le tellure. Cette constatation est plus marquante pour les halogénures des métaux de transition. Ainsi, des déformation des réseaux ioniques se produisent même dans les chlorures, bromures et iodures du II-e groupe, tandis que les structures réguliers peuvent persister avec des fluorures métalliques jusqu'à $MF_3$. Les halogénures métalliques sont solubles dans l'eau, blancs, ayant des points de fusion élevés. Ceux-là diminuent de $F^-$ jusqu'à l'$I^-$ (l'électronégativité varie en même sens). Sont des bons conducteurs électriques à l'état fondu et aussi en solution aqueuse.

Des <u>halogénures déficitaires en électrons</u> sont ceux de berilium (-F) et $AlX_3$ (Cl,Br,I). $AlCl_3$ présente un réseau en une couche légèrement déformée , tandis que $AlBr_3$ cristallise en molécules $Al_2Br_6$. Dans l'état de vapeur, tous les trois sont dimèrs. Le $BeCl_2$ est polimérisé; les liaisons sont covalentes. Son réseau est formé des chaînes infinies des groupes $BeCl_4$, ou les atomes de chlore sont en pont ( $\angle$ClBeCl = 98°) -Figure 4.

```
      Cl          Cl          Cl
\   /    \     /    \     /    \
  Be       Be          Be
/   \    /    \     /    \     /
      Cl          Cl          Cl
```

Figure 4. Structure pour les halogénures déficitaires

Dans des halogénures tels que ceux de $SnX_2$, $BiCl_3$, $PbCl_2$, les liaisons présentent un % de covalence et d'ionicité.

Pour les halogénures des éléments situés à droite du tableau périodique, il y a, comme pour les hydrures, une classe de substances volatiles composées de petites molécules largement covalentes. On sait que leurs structures correspondent à une disposition simple, presque régulière d'atomes d'halogènes et de doublets électroniques non partagés autour de l'atome central. La liaison dans ces molécules est largement contrôlée par une attraction assez forte de Van der Waals entre les atomes d'halogènes. Ils se trouvent à la température ordinaire en majorité, à l'état gazeux ou liquide. À l'état solide cristallisent en réseaux moléculaires. Ils possèdent des faibles points de fusion ou d'ebullition, leurs variation est inverse que pour ceux ioniques. C'est donc l'iodure qui possède les plus hauts points de fusion et d'ebullition. L'explication est due à la grande polarisabilité de l'iode.

Les changements irregulières qu'on y observe pour ces constantes, necessite une étude détalliée des structures.

Les halogénures moléculaires se comportent différemment vis-à-vis de l'eau. Il y a des halogénures insolubles ($BiI_3$, $PbI_2$), d'autres ayant une résistance à l'hydrolyse ($CCl_4$, $SF_6$) ou d'autres sont totalement hydrolysés (ceux de P, As).

Les halogénures de non-métaux et de nombreux métaux les moins ioniques ($AlCl_3$, $BiX_3$), sont solubles dans des solvants organiques. En général, cette solubilité augmente avec la valence de l'atome central, et en passant des fluorures aux iodures.

Il y a parmi ces halogénures quelques uns qui conduisent l'électricité, particulièrement ceux des éléments de valence impaire, comme : $BiF_3$, $ClF_3$, $IF_5$, $SbCl_3$, $AsCl_3$, $PCl_5$. Il y aurait

un processus d'ionisation du type :

$$BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

ou pour $PCl_5$ qui conduit même à l'état solide :

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + PCl_6^-$$

## Halogénures des métaux de transition

Les éléments situés au milieu du tableau périodique (métaux de transition) forment des hydrures qui sont, pour la plupart, du type métallique ou interstitiel, quelques métaux formant cependant des hydrures covalents , plûtôt instables. Il n'y a pas de composés directement equivalents parmi les halogénures. Les meilleures analogies se présentent dans les iodures de faible valence tels que $NbI_4$, $TiI_2$ qui sont lacunaires et semi-conducteurs ou métalliques. D'autres halogénures à faible valence peuvent être considérés comme ioniques $NiF_2$, $TiF_2$, AuCl , surtout les fluorures, tandis que ceux à haute valence sont covalents. Ainsi $NiF_2$ a un réseau type rutile, $NiCl_2$ , structure en couche et $PdCl_2$ , structure en chaîne.

On y rencontre des liaisons M-M comme dans le $Nb_2Cl_{10}$, $Mo_6Cl_8$ $ReCl_4$ (Figure 5)

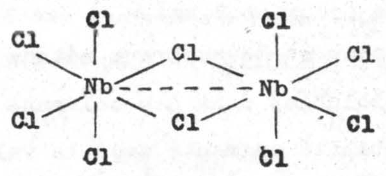



Figure 5. Structures du $Nb_2Cl_{10}$

Les pentafluorures de V,Cr,Nb,Mo,Tc,Ru fondent tous entre 40 et 100° et bouent entre 200 et 500°C. Les liquides sont visqueux et sugèrent une association en polymères . Dans l'état solide sont

tétramères. (Figure 6)

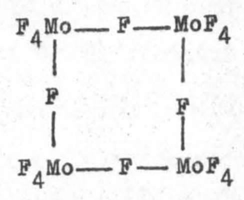



Figure 6. Structure de $MoF_5$

Les liaisons en pont Mo-F sont plus longues (0,27 Å) , par rapport aux liaisons non-pontales Mo-F.

La couleur de ces halogénures s'intensifie du fluor à l'iode. Par exemple, AgF, AgCl sont blancs, AgBr, AgI bruns

$PbF_2$, $PbCl_2$ blancs, $PbBr_2$ jaune, $PbI_2$ jaune-brun

Deux types de transitions électroniques en sont responsables. Le premier qui donne lieu a une couleur faible est du aux transitions électroniques internes des électrons d et f du coeur; le second, donne lieu à une couleur intense,en général jaune ou rouge, ou à une forte absorption dans l'uv, et il est lié à des processus de transfert de charge , du type : $M^+X^- \xrightarrow{h} M^*X^*$

Ces métaux forment des halogénures insolubles AgX, CuX, $OsCl_2$, $SnCl_2$, $PtCl_2$. Les iodures sont ,en général, moins solubles que les chlorures.

Beaucoup d'halogénures, en particulier ceux de cations petits et très chargés, sont hydrolysés :

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

$$MoF_6 + H_2O = MoOF_4 + 2HF \text{ ou } (MoO_2F_2)$$

Propriétés chimiques La vitesse de réaction des halogénures ressemble souvent à celle des hydrures.

Les halogénures des éléments de la I-è période présentent une réactivité minimale vis-à-vis de carbone. L'hydrogène réduit les halogénures aux diverses températures; il se produit l'hydracide correspondant et le métal :

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl$$

$$PtCl_2 + H_2 = Pt + HCl \text{ , etc.}$$

Les halogènes plus legers substituent ceux plus lourds de leurs sels. Par exemple, le fluor décompose tous les halogénures.

Les halogénures, sauf les fluorures, sont oxydés plus au moins facile par l'oxygène libre ou combiné, comme vapeur d'eau , par exemple.On obtient l'oxyde métallique et l'halogène .

$$2KCl + 1/2O_2 = K_2O + Cl_2 \text{ (catalysée par l'eau)}$$

$$AlCl_3 + O_2 = Al_2O_3 + Cl_2 \text{ (flamme)}$$

Les hydroxydes des métaux lourds reagissent sur les halogénures alcalins :

$$Pb(OH)_2 + 2NaCl = 2NaOH + PbCl_2$$

Certains halogénures (du Pb,Ag,Cu) sont reduits par l'oxyde de carbone :

$$MCl_2 + CO = COCl_2 + M$$

Les solutions aqueuses des fluorures attaquent le verre:

$$4NaF + SiO_2 + H_2O = 4NaOH + SiF_4$$

Les fluorures supérieurs ($SbF_3$,$AsF_3$,$CoF_3$) sont des agents fluorants .

$$4CoF_3 + S = 4CoF_2 + SF_4$$

Certains halogénures s'unissent aux autres halogénures pour former des complexes. Par exemple, KCl avec $AuCl_3$ ou avec $PtCl_4$ forme $KAuCl_4$ ou $K_2PtCl_6$; NaF avec $AlF_3$ donne $Na_3AlF_6$ ,etc.

Les halogénures, surtout les chlorures, additionnent l'$NH_3$ en formant des composés ammoniacaux tels que $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ etc.

## COMPOSÉS OXYGÈNES DES HALOGÈNES

Les halogènes donnent tous plusieurs composés oxygénés dont les propriétés, à formule identique, sont assez différentes.C'est pour cela qu'une étude individuelle s'impose.

### COMPOSÉS OXYGÈNÉS DU FLUOR

Sont bien connus le difluorure d'oxygène et le monofluorure d'oxygène.

Difluorure d'oxygène, $OF_2$

Ce composé a été préparé en faisant réagir sur des solutions alcalines, le fluor pur :

$$2NaOH + 2F_2 = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

$OF_2$ est décomposé par la soude; c'est pour cela qu'il faut rapidement l'éloigner du milieu de réaction :

$$2NaOH + OF_2 = 2NaF + H_2O + O_2$$

Le fluorure d'oxygène est un gaz incolore, à odeur intense, très nocive en produisant l'oedème pulmonaire. Peu soluble dans l'eau. Liquéfié, reçoit une coloration jaune. La molécule est triangulaire, $\sphericalangle FOF = 105^\circ$. Se décompose suivant les réactions :

$$F_2O \longrightarrow F_2 + O \ ; \ \ OF_2 \longrightarrow F + FO$$

Attaque le verre avec formation de $SiF_4$ et d'oxygène :

$$2OF_2 + SiO_2 \xrightarrow{200^\circ} SiF_4 + 2O_2$$

L'eau réagit sur $OF_2$ lentement, à la température ordinaire :

$$H_2O + OF_2 = 2HF + O_2 + Q$$

Avec la vapeur d'eau il peut y avoir explosion.

Les hydracides le détruisent d'autant plus vite que l'on passe de l'HCl à l'HI .

$$2HCl + OF_2 = 2HF + Cl_2O$$

$$2H_2O + 2HI + 3OF_2 = 6HF + I_2O_5$$

L'iodure de potassium réagit immédiatement en donnant de l'iode:

$$OF_2 + 4KI = 2KF + 2I_2 + K_2O$$

$$K_2O + I_2 = KI + KIO$$

Le chlore, le brome et l'iode donnent des explosions avec formation des halogénures :

$$Br_2 + 2OF_2 = 2BrF_3 + 3/2O_2$$

Les métaux sont attaqués par chauffage au rouge en donnant des fluorures les plus fluorés:

$$2Co + 3OF_2 = 2CoF_3 + 3/2O_2$$

Les sels de Pb, de Mn, donnent les dioxydes correspondants:

$$PbCl_2 + 2OF_2 = PbO_2 + 2F_2 + Cl_2$$

<u>Monofluorure d'oxygène , $O_2F_2$</u>

On le prépare par action de la décharge électrique sur un mélange équimoléculaire d'oxygène et de fluor, à la température de l'air liquide ( $-165^o$), sous une pression de 15 mm Hg. Il apparaît comme un solide orangé- rouge, fondant à $-163^oC$. Il bout à $-57^oC$. $O_2F_2$ est très instable en libérant d'oxygène et du fluor.

## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Le chlore est le seul halogène qui manifeste dans ces composés tous les états d'oxydation.

Teoriquement, il faudrait exister les composés suivants:

$Cl_2O$, $ClO$, $Cl_2O_3$ ,$ClO_2$, $Cl_2O_5$, $ClO_3$, $Cl_2O_7$

Mais l'atome de chlore contient un nombre impair d'électrons, de sorte que seules serait "paires" les formes contenant deux atomes

de chlore: $Cl_2O$, $Cl_2O_3$, $Cl_2O_5$, $Cl_2O_7$, présents sous un état d'oxydations impair. Il existe aussi $ClO_2$ et $ClO_3$ qui contiennent chacun un électron impair.

Le tableau 5 indique les composés oxygénés du chlore.

Tableau 5.

| Degré d'oxydation de Cl | Oxydes | Acides | Sels | Formules développées |
|---|---|---|---|---|
| I | $Cl_2O$ hémioxyde de chlore (anhydride hypochloreux) | $HClO$ ac.monooxochlorique(I) ou ac.hypochloreux | hypochlorites | Cl-OH |
| III | - | $HClO_2$ ac.dioxochlorique(II) ou chloreux | chlorites | O←Cl-OH |
| IV | $ClO_2$ dioxyde de chlore | - | - | |
| V | - | $HClO_3$ ac.trioxochlorique(V) ou ac. chlorique | Chlorates | O↖<br>Cl-OH<br>O↙ |
| VI | $ClO_3$ trioxyde de chlore | - | - | |
| VII | $Cl_2O_7$ hémiheptaoxyde de chlore ou anhydride perchlorique | $HClO_4$ ac.tétraoxochlorique(VII) ou ac.perchlorique | Perchlorates | O↖<br>O←Cl-OH<br>O↙ |
| VIII | $ClO_4$ (radical) | | | |

Hémioxyde de chlore, $Cl_2O$- L'anhydride hypochloreux a été découvert par Balard par déshydratation d'une solution d'acide hypochloreux à l'aide d'azotate de calcium ou d'anhydride phosphorique . L'oxyde rouge de mercure n'est attaqué que très lentement; en echange celui jaune précipité puis séché à basse température est trop actif. C'est pour cela qu'il faut calciner à 300°C, sinon le dégagement de chaleur produit la décomposition de l'anhydride. On le recueillit sous forme de gaz qui peut être facilement liquéfié à -20°C.

$$2Cl_2 + 2HgO(j) = Cl_2O + HgCl_2.HgO$$

On peut aussi le préparér par déshydratation de l'acide hypochloreux en présence d'HgO. La vapeur d'eau qui se forme est entraînée par un courant d'air et le $Cl_2O$ est liquéfié dans un tube à -80°C.

Dans les conditions normales ,l'anhydride hypochloreux est un gaz jaune foncé, à odeur suffocante qui irrite les muqueuses. Très soluble dans l'eau (on peut en absorber à 0°C plus de 200 fois son volume), la solution ayant les propriétés de l'acide hypochloreux. Le gaz se condense en un liquide brun rougeâtre, plus dense que l'eau, bouillant à 3°8/1 atm.

$Cl_2O$ est très instable surtout en présence de matières organiques et de chaleur . Le $Cl_2O$ réagit violemment avec la plupart des corps oxydables minéraux ou organiques. C'est le cas avec le S, Se, P, As, Sb, C.

Exemple: $S + Cl_2O = SOCl_2$

$$S + Cl_2O + H_2O = HCl + H_2SO_4$$

Un mélange d'$Cl_2O$ et d'$H_2$ détone au contact d'une flamme; il

en est de même avec l'$NH_3$ (g), l'$AsH_3$, l'$H_2S$ et l'NO.

$$3Cl_2O + 10NH_3 = 2N_2 + 3H_2O + 6NH_4Cl$$

$$Cl_2O + 2H_2S = 2S + 2HCl + H_2O$$

Le $CS_2$ réagit avec explosion selon la réaction :

$$CS_2 + 3Cl_2O = 2SOCl_2 + COCl_2$$

Les métaux sont transformés en chlorures ou en oxychlorures et en oxydes .

$$2Pb + Cl_2O = PbCl_2 + PbO$$

$$2Ag + Cl_2O = AgCl + 1/2O_2$$

$$Fe + Cl_2O = Fe_2O_3 + Cl_2$$

Certains sulfures métalliques (Ba,Hg,Sn,Sb) donnent une explosion au contact du gaz.

$$BaS + 4Cl_2O = BaSO_4 + 4Cl_2$$

$Cl_2O$ avec l'anhydride azotique donne à la température de l'air liquide, $ClNO_3$.

$$Cl_2O + N_2O_5 = 2ClNO_3$$

Acide hypochloreux, HClO - L'acide pur n'a pas été isolé. Il n'existe qu'en solution aqueuse. On l'obtient par l'hyrolyse de la molécule $Cl_2$ :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

L'équilibre est déplacé vers droite en suprimant les ions $Cl^-$ par formation d'un chlorure ou d'un oxychlorure insoluble.

$$2Cl_2 + Ag_2O + H_2O = 2HClO + 2AgCl$$

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + HgCl_2.HgO$$

Si l'on opère en présence d'une base faible ou du carbonate correspondant, on obtient l'acide :

$$CaCO_3 + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + CaCl_2 + CO_2$$

Une solution diluée d'acide hypochloreux est incolóre, à une odeur moins pérsante que le chlore. Elle contient en equilibre l'acide et l'anhydride ($Cl_2O$) et aussi les produits de dissociation : $HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$

On peut concentrer la solution dans le vide à basse température et à l'obscurité, jusqu'aux environs 25%, mais au-delà l'acide se décompose très facilement en oxydant l'eau avec dégagement d'oxygène et de chlore mélangés d'un peu de $Cl_2O$ et d'$HClO_3$.

$$2HClO \longrightarrow Cl_2 + 1/2O_2 + H_2O$$

$$3HClO \longrightarrow 2HCl + HClO_3$$

Certains catalyseurs (sels de Co, de Mn, le noir de Pt) favorisent cette réaction.

L'eau oxygéné détruit complétement l'HClO.

$$HClO + H_2O_2 = O_2 + HCl + H_2O$$

L'acide présente les mêmes propriétés oxydantes que l'anhydride. Ainsi, il oxyde le brome, l'iode, le soufre, l'hydrogène sulfuré, les métaux, les sels métalliques, etc.

$$5HClO + I_2 + H_2O = 2HIO_3 + 5HCl$$

$$Cu + 2HClO = CuCl_2 + H_2O + 1/2O_2$$

$$3HClO + S + H_2O = H_2SO_4 + 3HCl$$

$$2FeO + HClO = Fe_2O_3 + HCl$$

Hypochlorites - Les hypochlorites sont formés dans des différentes réactions en milieu aqueux : la néutralisation par une base ou un carbonate de l'acide, l'action du chlore sur les mêmes corps , qui est une hydrolyse alcaline :

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + H_2O + NaClO \quad (t < 30^oC)$$

$$Na_2CO_3 + Cl_2 = NaCl + NaClO + CO_2$$

L'action du chlore sur la chaux (CaO) ne forme pas l'hypochlorite mais le chlorure de chaux, qui n'est pas [illegible] comme un mélange de

$$CaO + Cl_2 = CaOCl_2$$

chlorure et d'hypochlorite de calcium . En effet, par l'action de l'alcool, on ne peut pas extraire le chlorure de calcium en quantité notable. Le dioxyde de carbone qui est sans action sur le chlorure, extrait à 70°C (en présence d'humidité), la presque totalité du chlore présent dans le chlorure de chaux.

$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$$

On attribue souvent au chlorure de chaux la formule $CaCl(ClO)$ qui est celle d'un sel mixte de calcium des acides chlorhydrique et hypochloreux.

Les hypochlorites alcalins prennent naissance au cours de l'électrolyse des chlorures en solution aqueuse, par réaction secondaire anodique, dans des conditions expérimentales déterminées.

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Les solutions d'hypochlorites se comportent de même manière avec celles de l'HClO, en ce qui concerne leur grande réactivité. Elles sont des agents d'oxydation et de chloruration. Ainsi, le soufre est oxydé jusqu'à l'$H_2SO_4$, l'iode jusqu'à l'$HIO_3$ .

$$S + 3KClO + H_2O = H_2SO_4 + 3KCl$$

$$I_2 + 5KClO + H_2O = 2HIO_3 + 5KCl$$

De même le $SO_2$, $AsH_3$. Les cations $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ donnent des oxydes hydratés, en milieu alcalin .

$$2NiCl_2 + NaClO + 4NaOH = Ni_2O_3.2H_2O + 5NaCl$$

L'$NH_3$, $N_2H_4$, $NH_2OH$ sont oxydés jusqu'à l'azote.

$$N_2H_4 + 2NaClO = N_2 + 2NaCl + 2H_2O$$

On exprime commercialement en France le titre d'un chlorure décolorant par son degré chlorométrique. On désigne ainsi le nombre de litres de chlore auxquels équivaut pour le pouvoir oxydant un litre d'eau de Javel ($NaClO + NaCl$) ou 1 kg de chlorure de chaux. Une molécule $NaClO$ capte par réduction 2 électron-grammes. Elle est donc équivalente à un atome d'oxygène, soit deux atomes ou 22,4 l de chlore. Une solution normale d'hypochlorite a ainsi un degré chlorométrique de 11,2 l. C'est donc aussi la quantité de chlore libéré, par action de l'HCl sur l'eau de Javel.

$$NaClO + NaCl + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Cl_2$$,

ou de n'importe quel acide sur le chlorure de chaux :

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + Cl_2 + H_2O$$

On dose volumétriquement le degré chlorométrique par la méthode de Gay-Lussac en oxydant une solution chlorhydrique titrée de sesquioxyde d'arsenic :

$$As_2O_3 + 2CaOCl_2 = As_2O_5 + 2CaCl_2$$

L'indigo peut servir d'indicateur. Tant qu'il reste un exces de $As_2O_3$ , il n'est pas décoloré.

On peut aussi libérer l'iode de l'iodure de potassium en solution acétique et le titrer par le thiosulfate. Dans ces conditions de pH, les autres oxydants présents dans le chlorure décolorant (chlorate, chromate) sont sans action sur KI.

<u>Acide chloreux, $HClO_2$</u> - L'acide chloreux n'est connu qu'en solution ; il apparaît par acidification des solutions de chlorites. On l'obtient aussi par hydrolyse du $ClO_2$ ou par action de l'$H_2O_2$ sur $ClO_2$:

$$2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_3$$

$$2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2$$

L'acide peut se décomposer de plusieures manières, suivant les

$$4HClO_2 = 3ClO_2 + 1/2Cl_2 + 2H_2O$$

$$3HClO_2 = 2HClO_3 + HCl$$

conditions (catalyseur, chaleur, concentration). En solution neutre et étendue, la destruction de l'acide est beaucoup plus lente. Présente des propriétés oxydantes sur $SO_2$, $H_2S$, $NH_3$ ,etc.

Les chlorites alcalins sont obtenus par l'action du $ClO_2$ sur les solutions alcalines

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Si on opère en présence d'eau oxygénée, il n'y a que formation de chlorite.

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 = 2NaClO_2 + 2H_2O + O_2$$

Le $NaClO_2$ est connu sous le nom de "textone", comme agent de blanchiment. On l'obtient industriellement suivant les réactions:

$$4ClO_2 + 4NaOH + Ca(OH)_2 + C = 4NaClO_2 + CaCO_3 + 3H_2O$$

$$Zn + 2ClO_2 = Zn(ClO_2)_2$$

$$Zn(ClO_2)_2 + 2NaOH = 2NaClO_2 + Zn(OH)_2$$

Les chlorites sont solubles dans l'eau (exception ceux de Pb et d'Ag), relativement stables dans milieu alcalin. Ils se décomposent rapidement en présence de différents catalyseurs, comme noir de palladium, amiante platiné:

$$2NaClO_2 = NaClO_3 + NaCl + 1/2O_2$$

Les solutions de chlorites sont oxydantes ,sauf en présence d'ozone.

$$2NaClO_2 + O_3 + H_2O = 2ClO_2 + O_2 + 2NaOH$$

L'iode en solution acétique est transformé en acide iodique, l'acide azoteux en acide azotique, l'acide sulfureux en acide

sulfurique, l'hydrazine en azote, etc.

$$2I_2 + 5NaClO_2 + 2H_2O + 5CH_3COOH = 4HIO_3 + 5NaCH_3COO + 5HCl$$

$$N_2H_4 + NaClO_2 = N_2 + 2H_2O + NaCl$$

$$2MnSO_4 + NaClO_2 + 2NaOH = 2Na_2SO_4 + NaCl + 2MnO_2 + 2H_2O$$

Des nombreuses substances organiques sont oxydées par les chlorites en présence d'$H_2SO_4$. Les formiates et les oxalates donnent du gaz carbonique, les colorants azoïques sont décolorés.

Les chlorites des métaux lourds (Pb, Ag) mélangés à de nombreuses substances donnent lieu à des réactions explosives, même en état solide. C'est le cas du $Pb(ClO_2)_2$ ou celui d'Ag avec le S, le P rouge, le C, etc.

$$AgClO_2 + S = AgCl + SO_2$$

<u>Dioxyde de chlore, $ClO_2$</u> - Cet oxyde endothermique peut être obtenu soit par action du chlore sur le chlorate d'argent à 70°, soit par action d'acide sulfurique sur un chlorate.

$$2AgClO_3 + Cl_2(sec) = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

$$KClO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_3$$

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O \text{ (réaction d'oxydo-réduction)}$$

Comme le $ClO_2$ se stabilise en milieu carbonique, la réaction du $KClO_3$ avec l'$H_2SO_4$ en présence de l'acide oxalique est plus indiquée .

$$2KClO_3 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = 2ClO_2 + K_2SO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Un procédé commode utilisé surtout en laboratoire consiste en oxydation de l'acide chloreux ou d'un chlorite par un hypochlorite ou par le chlore.

$$2HClO_2 + 2NaClO = 2ClO_2 + 2NaCl + H_2O$$

Dans les conditions normales , le dioxyde de chlore est un

gaz jaune orange , d'odeur désagréable. Il se condense facilement en un liquide rouge brun qui bout à +11°. Le liquide se congèle en donnant des cristaux rouges qui fondent à -59°. Gaz paramagnétique. Il se décompose avec explosion par élévation de la température (au dessus de 100°) ou par étincelle électrique.

Propriétés chimiques .Le dioxyde de chlore est un puissant agent d'oxydation et de chloruration. Il donne une inflammation et, parfois une explosion, dès la température ordinaire, avec des nombreux corps: S,P, métaux, composés organiques .

$$2ClO_2 + 4S = S_2Cl_2 + 2SO_2$$

$$ClO_2 + P + 2H_2O = H_3PO_4 + HCl$$

$$Ni + 2ClO_2 = Ni(ClO_2)_2$$

$$5C_6H_{12}O_6 + 24ClO_2 = 30\ CO_2 + 24HCl + 18H_2O$$

Le dioxyde de chlore est soluble dans l'eau froide et donne avec elle un hydrate à $8H_2O$; à chaud, il donne rapidement de l'acide chloreux et de l'acide chlorique.

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl$$

$$2ClO_2 + H_2O + Cl^- = 2HClO_2 + ClO^-$$

Les solutions ont les mêmes propriétés oxydantes que le dioxyde de chlore gazeux.

$$ClO_2 + HI = 1/2I_2 + HClO_2;\ 3HClO_2 + 2HI = 2HIO_3 + 3HCl$$

et en final : $5HI + HIO_3 = 3I_2 + 3H_2O$

$$4I_2 + 5ClO_2 = 2I_2O_5 + 5/2Cl_2$$

Avec les alcalis, il y a formation de chlorite et de chlorate:

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

Par union du fluor et du $ClO_2$ se forme $FClO_2$ (fluorure de chloryle).

En présence du permanganate de potassium, le dioxyde de chlore, joue le rôle de réducteur:

$$KMnO_4 + 3ClO_2 + 2KOH = 3KClO_3 + MnO_2 + H_2O$$

<u>Acide chlorique , $HClO_3$</u> - On l'obtient habituellement à partir d'un chlorate, par action d'un acide qui donne avec le cation un sel insoluble:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_3 + BaSO_4$$

$$2KClO_3 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HClO_3$$

L'acide resté en solution peut être concentré dans le vide jusqu'à une teneur de 40%. Lorsqu'on tente de le concentrer davantage, il se décompose avec explosion, le $ClO_2$ en étant la cause indirecte.

$$HClO_3 = HCl + 3/2O_2$$

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

<u>Propriétés physiques</u> Les solutions acides sont incolores et inodores, ayant des propriétés acides.

<u>Propriétés chimiques</u> L'acide chlorique est un oxydant très énergique, capable d'oxyder même l'iode en acide iodique, le soufre, le sélénium, les métaux (on observe à la fois la substitution du métal à l'hydrogène de l'acide, avec formation de chlorate).

$$HClO_3 + S + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

$$5HClO_3 + 3L_2 + 3H_2O = 6HIO_3 + 5HCl$$

Le Fe, Ni, Cd, Sn, Cu donnent des chlorates, tandis que le Mg, Zn, Ag, Al peuvent aussi réduire l'acide. La réduction de l'$HClO_3$ par les métaux, ne peut pas toujours être considérée comme due à l'H naissant. On a mis, en effet, en évidence la formation d'oxydes métalliques. Ainsi, le cuivre se recouvre d'une couche superficielle d'$Cu_2O$ quand on le plonge dans une solution normale et froide

d'$HClO_3$. Cet oxyde est transformé en CuCl, qui est rapidement oxydé en $CuCl_2$ .

Le $SO_2$, l'CO, l'$H_2S$, les sulfures réduisent l'$HClO_3$, aussi que $HNO_2$.

$$SO_2 + HClO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HCl$$

$$3HNO_2 + HClO_3 = HCl + 3HNO_3$$

L'acide peut être oxydé par certaines substances comme: l'$O_3$, l'$O_2$ activé , l'$H_2O_2$, l'$HNO_3$.

$$HClO_3 + O_3 = HClO_4 + O_2$$

L'oxydation se fait sur le $ClO_2$ qui provient de l'auto-oxydo-réduction de $HClO_3$.

<u>Chlorates</u> - On peut les préparer par action de l'$HClO_3$ sur les métaux, les oxydes, les hydroxydes ou carbonates. On utilise aussi l'action du chlore sur les hydroxydes en solution concentrées et à chaud:

$$6KOH + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Cette réaction est utilisée aussi en industrie , en électrolysant des solutions aqueuses de chlorures à temperatures élevées..

Les chlorates sont thermiquement fragiles; leur pyrolyse libère de l'oxygène et du chlorure :

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Sont des oxydants énergiques, dû à la facilité avec laquelle perdent leur oxygène. Le soufre, le phosphore, par frottement avec le $KClO_3$ explosent .

$$3S + 2KClO_3 = 2KCl + 3SO_2$$

C'est pour cela que le $KClO_3$ non hygroscopique est utilisé pour la fabrication d'explosifs et pour des allumettes.

L'$NH_3$ et l'NO sont oxydés jusqu'à $KNO_3$.

$$3KClO_3 + 2NH_3 = 2KNO_3 + KCl + Cl_2 + 3H_2O$$

Les chlorates de potassium, de barium et de strontium sont toujours très employés en pyrothechniques, pour feux d'artifices aux effets et aux couleurs diverses.

Trioxyde de chlore, $ClO_3$ ($Cl_2O_6$) - Cet oxyde a été découvert par Bodenstein par action de la lumière solaire sur un mélange d'$O_2$ ozonisé et de chlore ou en soumettant du $ClO_2$ au rayonnement d'une forte lampe électrique à incandescence, à 8°C. Il se condense sur les parois du récipient des gouttes huileuses d'un rouge foncé. $3ClO_2 \rightarrow Cl_2O_6 + 1/2Cl_2$ ,

$Cl_2O_6$ est entièrement dissocié en monomère à l'état vapeur, paramagnétique. La dissociation thermique commence dès 15° :

$$2ClO_3 \rightarrow Cl_2 + 3O_2$$

Il est soluble dans l'eau et se dismute en solution alcaline, en donnant un mélange de chlorate et perchlorate:

$$Cl_2O_6 + 2NaOH = NaClO_3 + NaClO_4 + H_2O$$

C'est un anhydride mixte :

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_4 + HClO_3$$

Hemiheptaoxyde de chlore $Cl_2O_7$ - On l'obtient par déshydratation de l'acide perchlorique par $P_2O_5$ :

$$2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

Le mélange est fait à basse température (-10°) , puis distillé très lentement en obtenant un liquide incolore ,huileux. C'est le plus stable des oxydes de chlore.Se décompose quand même au contact d'une flamme ou par choc. Avec l'eau forme de l'$HClO_4$.
Présente des propriétés oxydantes: l'iode est oxydé en $I_2O_5$,

l'$NH_3$ donne un mélange de perchlorate, de chlorate et du chlorure d'ammonium.

$$7I_2 + 5Cl_2O_7 = 5Cl_2 + 7I_2O_5$$

Acide perchlorique, $HClO_4$ - Beaucoup plus stable que l'acide chlorique, il peut être obtenu par l'action d'un certain nombre d'acides sur les perchlorates.

$$NaClO_4 + HCl = NaCl + HClO_4$$

Cette méthode est basée sur la faible solubilité du NaCl en HCl. L'acide anhydre s'obtient facilement par distillation sous pression réduite de ses solutions aqueuses concentrées, en présence d'un exces d'$H_2SO_4$. C'est un liquide incolore, très corrosff. Il est soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur et donne une solution à maximum azéotropique (72%). On admet que l'acide anhydre est associé. Il se décompose lentement à la température ordinaire, même dans l'obscurité, en prenant une coloration jaune, puis brune ou rouge foncé.

$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2O_7 + H_2O \;;\quad Cl_2O_7 \rightarrow 2ClO_2 + 3/2O_2$$

Il n'est pas oxydant à froid, malgré une tension redox élevée, par suite de la lenteur de la réaction. Ainsi, l'hydrogène naissant est sans action, ce qui lui permet de dissoudre un certain nombre de métaux à l'état de perchlorates(Zn,Fe). A l'ébullition c'est un oxydant fort.

$$8P + 5HClO_4 = 4P_2O_5 + 5HCl$$

$$4Ti_2(SO_4)_3 + 4H_2SO_4 + HClO_4 = 8Ti(SO_4)_2 + HCl + 4H_2O$$

L'$HClO_4$ anhydre donne des réactions violentes avec le $SO_3$ dans un solvant inert ($CHCl_3$) en formant $HClO_4 \cdot 2SO_3$.

Acide fort, déplace les autres acides de leurs sels ($HCl, HNO_3$).

L'utilisation des solution très concentrées dans l'attaque des aciers donne des explosions à cause de la formation de mélanges gazeux explosifs.

Perchlorates - Sont obtenus par action de l'acide perchlorique sur les métaux, les oxydes, les hydroxides et sur différents sels ou par électrolyse des solutions aqueuses de chlorures à hautes températures, d'environ 70°, avec une forte densité de courant à l'anode.

Ce sont de sels très oxydants, mais seulement à chaud ou par amorçage. Mélangés à des paraffines, ils détonent sous l'influence d'une amorce de fulminate. Le perchlorate d'ammonium est un explosif dit de sûreté, employé dans certaines mines grisouteuses en raison de la température peu élevée que donne sa décomposition explosive :

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow 2HCl + N_2 + 3H_2O + 5/2O_2$$

Le perchlorate de potassium est très peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool. Il est utilisé pour le dosage de potassium. Sont isomorphes des permanganates. Plus stables que les chlorates. Ils se décomposent quand même à températures plus élevées, le plus souvent après fusion, avec formation de chlorure et $O_2$.

Certains perchlorates se séparent de leurs solutions comme hydrates : $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ , $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Par chauffage ils se décomposent différement :

$$LiClO_4 \cdot 3H_2O = LiClO_4 + 3H_2O \; ; \; LiClO_4 = LiCl + 2O_2$$

$$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O = 2HClO_4 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$$

Il y a des perchlorates complexes : $Na[Fe(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$. $Na[Al(ClO_4)_4] \cdot 6H_2O$ ou $[Ni(NH_3)_6]ClO_4$, etc.

Tétraoxychloryle, $ClO_4$ - Il a été mis en evidence par la réaction entre le $AgClO_4$ et l'iode en solution inerte (éther) La solution obtenue, après séparation de l'AgI, réagit avec l'eau pour donner de l'$HClO_4$ qui attaque divers métaux pour former le perchlorate correspondant.

$$2AgClO_4 + I_2 = AgI + 2ClO_4$$

Sa formule moléculaire serait celle d'un dimère $Cl_2O_8$.
Son existence est contestée.

## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME

On connait peu de composés oxygénés du brome, Ceux plus au moins étudiés sont: $Br_2O$, $HBrO$, $BrO_2$, $HBrO_3$, $BrO_3$.

Hémioxyde de brome, $Br_2O$ - L'anhydride hypobromeux peut être préparé comme l'hémioxyde de chlore, par passage de vapeur de brome sur de l'oxyde de mercure. Mais, ici, les conditions de préparation de l'oxyde de mercure ont plus d'importance que pour le chlore et les rendements restent faibles. (Zintl et Reinacker). Ils sont supérieurs, si on agite l'oxyde de mercure avec une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. (Brennschede et Schumacker). $Br_2O$ est un liquide brun foncé, se solidifie à -17° et se sublime avant de se décomposer. Il n'est stable qu'au-dessous de -40°, donc à l'état solide. Dissous dans le $CCl_4$, il s'y conserve assez longtemps, à l'obscurité même s'il est relativement concentré; mais il attaque peu à peu le solvant, même à froid:

$$Br_2O + CCl_4 = Br_2 + Cl_2 + COCl_2$$

La solution diluée, agitée avec une solution de soude donne quantitativement l'hypobromite à 0°; quand elle est concentrée et

tiède, on obtient bromate. Présente les mêmes propriétés oxydantes que le brome.

Acide hypobromeux, HBrO - On ne connait l'acide hypobromeux qu'à l'état de solution diluée. Sa préparation est identique à celle de HClO. La formation d'HBrO par hydrolyse du brome, est favorisée par l'absence d'ions $Br^-$ (qui forment des bromures insolubles) .

$$Br_2 \rightleftharpoons Br^+ + Br^-; \ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$Br^+ + Br^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HBrO + H^+ + Br^-$$

Donc l'ion $BrO^-$ est stabilisé en milieu neutre ou alcalin.

Propriétés chimiques - Acide faible, même plus faible que les acides carbonique, sulfhydrique. Très instable. Conservé sans précautions contre l'action photochimique de la lumière du jour, il se décompoes facilement, surtout s'il est tiède et concentré, avec dégagement d'$O_2$ et production de brome.

$$(1) \quad 2HBrO \rightarrow 2H^+ + 2Br^- + O_2$$

$$(2) \quad 2HBrO + HBr = Br_2 + H_2O$$

La réaction (1) est cataliysée par les sels de cuivre ou de cobalt. À l'obscurité, l'HBrO peut se décomposer suivant la réaction:

$$5HBrO = 2Br_2 + HBrO_3 + 2H_2O$$

et qui, combinée avec l'equation d'hydrolyse du brome se représente par l'equilibre :

$$3HBrO \rightleftharpoons HBrO_3 + H^+ + 2Br^-$$

En milieu acide, le potentiel d'oxydo-réduction de l'acide hypobromeux suivant la réaction :

$$HBrO + H^+ + e \rightarrow 1/2Br_2 + H_2O$$ est égal à 1,59V.

En milieu basique:

$$BrO^- + H_2O + 2e \rightarrow Br^+ + 2OH^-$$ correspond à o,76V

La valeur de 8,75 du pH c'est celle qui détermine le mode dominant d'action ou de l'autre.

L'HBrO peut donc agir comme agent de bromuration et d'oxydation, mais surtout comme oxydant en milieu alcalin, et comme bromurant en milieu acide, en présence de sels d'Ag ou de Pb qui éliminent les ions réducteurs $Br^-$.

Hypobromites On les obtient à partir du brome et des solution de soude ou de potasse à froid ($10^o$) :

$$Br_2 + 2NaOH = NaBr + NaBrO + H_2O$$

L'oxydation d'un bromure par électrolyse donne aussi un hypobromite. Les solutions d'hypobromite, toujours alcalines par suite de l'hydrolyse, possèdent la plupart des caractères propres à l'HBrO. Les hypobromites ont un caractère oxydant. Les sels ferreux passent à l'hydroxyde ferrique, ceux de manganèse à l'état de $MnO_2$ ou de permanganate en présence de sels de cuivre:

$$MnSO_4 + 2KOH + KBrO = MnO_2 + K_2SO_4 + KBr + H_2O$$

Avec l'eau oxygéné : $H_2O_2 + KBrO = KBr + O_2 + H_2O$

L'urée est transformé en carbonate et azote :

$$6KBrO + 2CO(NH_2)_2 + 4KOH = 2K_2CO_3 + 2N_2 + 6H_2O + 6KBr$$

Dioxyde de brome , $BrO_2$ - Ce composé résulte de l'action de la décharge électrique à basse température et faible pression dans un mélange $Br_2 + O_2$ . Dans ces conditions se présente comme un solide jaunâtre, décomposé au-dessus de $0^o$, à la pression atmosphérique en ses éléments. Par action d'un hydroxyde se forment bromure et bromate:

$$6BrO_2 + 6NaOH = NaBr + 5NaBrO_3 + 3H_2O$$

<u>Acide bromique, $HBrO_3$</u> - On peut l'obtenir en solution diluée par la décomposition spontanée de solutions de l'acide hypobromeux : $3HBrO \rightarrow HBrO_3 + 2HBr$

Cette réaction est secondée d'une autre entre $HBrO_3$ et HBr qui donne du brome : $HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$

L'action du chlore, du fluore ou de l'anhydride hypochloreux sur l'eau de brome fournit de l'$HBrO_3$ pur :

$$Br_2 + 5F_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HF$$

$$Br_2 + 5Cl_2O + H_2O = 2HBrO_3 + 5Cl_2$$

L'électrolyse de l'eau de brome conduit au même résultat.

Il n'est guère plus stable que le composé correspondant du chlore. Cependant, on peut le concentrer dans le vide jusqu'à 50% soit environ $HBrO_3 + 7H_2O$; il ne s'agit pas d'un hydrate défini.

Dans des conditions normales la concentration maximale est de 14%. Au-dessus de là, se décompose :

$$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$$

C'est un acide fort et aussi un oxydant. Il transforme le soufre, l'$H_2S$, l'$H_2SO_3$ en $H_2SO_4$, l'$HNO_2$ en $HNO_3$, L'$I^-$ en $I_2$, etc.

$3S + 2HBrO_3 = 3SO_2 + 2HBr$ qui avec l'$HBrO_3$ donne du brome. En présence de l'eau :

$$5S + 6HBrO_3 + 2H_2O = 5H_2SO_4 + 3Br_2$$

L'oxydation des hydracides est une réaction réversible:

$$HBrO_3 + 2HCl \rightleftharpoons 2HClO + HBrO$$

et la transformation globale est :

$$2HBrO_3 + 10HCl = Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$$

<u>Bromates</u> - La dismutation des hypobromites est beaucoup plus rapide que celle des hypochlorites. On obtient direc-

tement le bromate en dissolvant le brome dans une solution alcaline chaude :

$$3Br_2 + 6OH^- \rightleftharpoons BrO_3^- + 5Br^- + 3H_2O$$

En solution acide,on observe la réaction inverse, le bromure étant oxydé par le bromate avec formation de brome.

On sépare les bromates, en général moins solubles que les bromures, par cristallisation. À L'exception du $LiBrO_3$ qui cristallise avec une molécule d'eau, tous les bromates ayant un cation monovalent sont anhydres; ceux des alcalino-terreux et de plombe sont monohydratés, et ceux de la série magnésienne, hexahydratés. Vers 300° se décomposent :

$$MBrO_3 \rightarrow MBr + 3/2O_2$$

Le bromate d'ammonium se décompose explosif :

$$2NH_4BrO_3 \rightarrow N_2 + Br_2 + O_2\ 4H_2O$$

La facilité de décomposition des bromates par chaleur en fait des oxydantes parfois brutaux vis-à-vis des métaux, des métalloïdes et des composés sous-oxygénés; une goutte d'eau peut parfois provoquer la réaction , sans chauffer. C'est le cas pour un mélange intime de bromate bien sec avec du S, du Se ou du Te:

$$3S + 2KBrO_3 = 3SO_2 + 2KBr$$

Trioxyde de brome, $BrO_3$ - Un solide de cette formule se forme par action de l'effluve électrique à basse température. Son existence est controversée .

## DERIVES OXYGENES DE L'IODE

L'iode fournie une série assez complexe de composés oxygénés qui résultent notamment de l'action de l'ozone sur l'iode.

Le plus stable des tous les composés est $I_2O_5$.

L'iode forme les composés oxigénés suivants: HIO, $I_2O_4$, $I_4O_9$

$I_2O_5$, $HIO_3$ . Sauf ceux-là, l'iode présente un nombre d'acides periodiques ($HIO_4$, $H_4I_2O_9$, $H_3IO_5$, $H_5IO_6$) et aussi des composés que l'on peut appeler des sels d'iode(III), bien qu'ils ne soient pas ionisés.

Acide hypoiodeux, HIO- Si l'on ne connaît pas l'hémioxyde $I_2O$ , au moins peut-on préparer, en solution diluée, un acide hypoiodeux HIO. La méthode est analogue à celles pour les acides hypochloreux et hypobromeux. Mais on peut ici concentrer la solution obtenue même sous vide, l'instabilité de HClO étant plus grande.

$$2HgO + 2I_2 + H_2O = HgI_2.HgO + 2HIO$$

$$3HIO \rightleftharpoons HIO_3 + 2HI$$

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$$

Le HgO peut être remplacé par l'$Ag_2O$, $Ag_2CO_3$, $Ag_2SO_4$

Par l'hydrolyse de l'iode :

$$I_2 + H_2O \rightarrow I^- + H^+ + HIO$$

L'alcalinité stabilise l'acide que les ions $I^-$ le font rétrograder et c'est pour cela qu'on doit le préparer à partir de l'oxyde d'un métal dont l'iodure est insoluble.

Propriétés - HIO est un amphotère et peut donc s'ioniser suivant :

$$IO^- + H^+ \rightleftharpoons HIO \rightleftharpoons I^+ + OH^-$$

Sa constante de basicité est environ dix fois supérieure à sa constante d'acidité.

Les solutions d'HIO ont une odeur safranée. C'est très instable, est oxydant. L'HIO décolore rapidement les matières organiques, comme l'indigo. L'urée est décomposée avec dégagement d'$N_2$ et d'anhydride carbonique.

$$6HIO + CO(NH_2)_2 = CO_2 + N_2 + 3I_2 + 5H_2O$$

L'eau oxygénée dégage de l'$O_2$:

$$2H_2O_2 + HIO = I_2 + O_2 + H_2O$$

Hypoiodites- L'iode en milieu alcalin est hydrolysé:

$$I_2 + 2NaOH = NaIO + NaI + H_2O$$

On peut remplacer l'alcali par un carbonate alcalin. Les hypoiodates sont fortement hydrolysés en solution et le liquide possède une réaction alcaline et l'odeur de l'acide libre. À cause de cette hydrolyse, les solutions d'hypoiodites présentent les caractères de l'acide. Les sels de manganèse , de cobalt sont oxydés:

$$MnSO_4 + KIO + 2KOH = MnO_2 + KI + H_2O + K_2SO_4$$

$$4NaIO + NaOH + Na_2S_2O_3 = 2Na_2SO_4 + 4NaI + H_2O$$

Hémipentaoxyde d'iode, $I_2O_5$ - A été découvert par Gay Lussac et Davy par l'oxydation de l'$I_2$ par le $ClO_2$ ou par l'$HNO_3$ fumant.

$$2I_2 + 5ClO_2 = 2I_2O_5 + 5Cl_2$$

On peut déshydrater l'$HIO_3$ par la chaleur.

$$2HIO_3 \rightarrow I_2O_5 + H_2O$$

Propriétés - $I_2O_5$ c'est un solide crisatllin, blanc, déliquencent à l'air humide, très soluble dans l'eau (à 13° l'eau dissout 1874 fois son poids) en se transformant en $HIO_3$. La décomposition thérmique commence de façon sensible vers 2-300°, en libérant d'iode; donc on peut ni fondre, ni se volatiliser.

L'anhydride iodique a un caractère oxydant. Il est réduit par l'$H_2$ à 250°/2 atm. À chaud, les matières organiques , le C, le S, l'$NH_3$, l'$SO_2$ sont oxydés . Une des réactions les plus utilisés de l'anhydride iodique est sa réduction par l'CO:

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

C'est connue comme la réaction de Ditte, utilisée pour le dosage de l'CO dans l'air.

Acide iodique, $HIO_3$- L'iode peut être oxydé par l'ozone, par l'acide nitrique, par les vapeurs nitreuses, en formant de l'$HIO_3$.

$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

L'$HIO_3$ mêlé d'$I_2O_5$ précipite au fur et à mesure de sa production, à cause de sa faible solubilité en milieu nitrique.

Le procédé de Gay Lussac consiste à faire passer le chlore dans de l'eau contenant de l'iode en suspension :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HIO_3$$

On élimine HCl avec l'azotate d'argent.

Propriétés - L'$HIO_3$ se présente sous deux formes cristallines distinctes au système orthorombique: une forme dans laquelle les ions $IO_3^-$ forment des chaînes de pyramides aplaties reliées entre elles par liaisons hydrogène, chaque atome d'iode est encore assez voisin de 3 atomes d'oxygène appartenant à des motifs voisins et constituant avec les siens propres des sortes d'octaèdres distordus, ou l'iode serait dissymétriquement coordonné aux 6 oxygènes des plus voisins.
La deuxième forme est très difficile à obtenue (lamelles hexagonales). Soluble dans l'eau. Assez stable à l'état pur. Se décompose lentement à la lumière solaire, même à froid. À partir de 30° on commence la déshydratation, au-delà de 110° l'$HIO_3$ ne peut plus exister. L'acide possède la plupart des réactions de l'anhydride quand il se trouve en absence d'eau.

En dehors de sa fonction acide, il possède des propriétés oxydantes, en passant à l'état d'iode. Exemple:

$$6HIO_3 + 5S + 2H_2O = 3I_2 + 5H_2SO_4$$

Le phosphore, l'arsenic sont oxydés par l'acide iodique. Toutes les variétés de carbone, à l'exception du diamant, sont facilement oxydées quand on les chauffe en tube scellé avec la solution concentrée d'acide. Les métaux sont eux aussi oxydés (Mg,Al). D'autres (Zn,Fe,Cd) dégagent l'$H_2$. L'acide iodique est facilement réduit par les hydracides, $H_2S$, $NH_3$ , $H_2O_2$ :

$$HIO_3 + HI = I_2 + H_2O$$ ($Cl_2$, $Br_2$) (réaction de Dushman)

$$8HIO_3 + 5H_2S = 4I_2 + 5H_2SO_4 + 4H_2O$$

$$3HIO_3 + 5NO + H_2O = I_2 + 5HNO_3$$

Beaucoup de substances organiques (l'essence de térébentine, l'alcool, la paraffine, les acides sont oxydés en solution concentrée et surtout à chaud :

$$2HIO_3 + 5(COOH)_2 = 10CO_2 + 6H_2O + I_2$$

On coagule l'albumine et c'est pour cela qu'on l'utilise contre les hémorragies.

Iodates - On les obtient par action de l'iode sur l'alcalis à chaud. Sont beaucoup plus stables que les chlorates mais la chaleur les décompose cependant, avec formation d'iodures et dégagement d'oxygène. Les sels des alcalino-terreux sauf ceux de calcium et magnesium se transforment en periodates:

$$Ca(IO_3)_2 \rightarrow CaO + I_2 + 5/2O_2$$

Sont des oxydants, mais moins forts que les chlorates.

$$2NaIO_3 + 5SO_2 + 8NaOH = I_2 + 5Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$4(NH_2OH.H_2SO_4) + KIO_3 = N_2O + N_2 + 6H_2O + KI + 4H_2SO_4$$

sulfate d'hydroxylamine

Par contre, en présence des oxydants plus forts qu'eux, ($Cl_2$, peroxydisulfates) les iodates sont oxydés:

$$NaIO_3 + Cl_2 + 4NaOH = Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O$$

paraperiodate de Na

$$Na_2S_2O_8 + NaIO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + NaIO_4 + H_2SO_4$$

Acides periodiques - À l'anhydride periodique inconnu $I_2O_7$, correspondent au moins quatre acides periodiques, certains connus seulement par leurs sels: $I_2O_7.H_2O$ ou $HIO_4$, acide tetraoxoiodique ou métaperiodique, connu ainsi que les sels $KIO_4$, $AgIO_4$.

$I_2O_7.2H_2O$ ou $H_4I_2O_9$, acide ennèaoxodiiodique ou dimesoperiodique connu ainsi que les sels $K_4I_2O_9$, $Na_4I_2O_9$, $Ag_4I_2O_9$.

$I_2O_7.3H_2O$ ou $H_3IO_5$, acide pentaoxoiodique ou mésoperiodique, inconnu lui-même, mais dont on connait les sels $Ag_3IO_5$, $Pb_3(IO_5)_2$.

$I_2O_7.5H_2O$ ou $H_5IO_6$, acide hexaoxoiodique ou acide paraperiodique mais qu'on a convenu de l'appeler acide orthoperiodique. On connait aussi les sels $Na_3H_2IO_6$, $Na_2H_3IO_6$, $Ag_5IO_6$, $Ca_5(IO_6)_2$.

On obtient directement l'acide orthoperiodique par oxydation anodique de l'acide iodique . Un periodate triacide de sodium correspondant à cet acide se forme quand on oxyde par le chlore une solution alcaline d'iodate :

$$NaIO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3IO_6 + 2NaCl$$

On peut mettre en liberté l'acide en passant par le sel de baryum que l'on traite par $H_2SO_4$ . Cet acide peut être déshydraté dans le vide et donne à 80° l'acide dimésoperiodique ou à 100°, meta.

$$H_5IO_6 \xrightarrow{t^o} HIO_4 + 2H_2O$$

$HIO_4$ résulte aussi de l'oxydation induite de l'ion $IO_3^-$ , lors de l'oxydation directe par l'ion $MnO_4^-$ de l'oxyde azotique.

Tous ces acides présentent des propriétés oxydantes :

$$5HIO_4 + I_2 + 2H_2O = 7HIO_3$$

$$HIO_4 + 4H_2SO_3 = 4H_2SO_4 + HI$$

$$3HIO_4 + 8Fe = 4Fe_2O_3 + 3HI$$

LES COMPOSES CATIONIQUES DE L'IODE

Sels de l'iode (I) Les ions $I^+$ sont difficile à mettre en évidence à cause de leur instabilité. La conductibilité très faible de l'iode fondu, ou le seul équilibre ionique imaginable est:

$I_2 \rightleftarrows I^+ + I^-$ est due au fait qu'il est fortement déplacé vers la gauche par la rareté de ces mêmes ions:En solution :

$$I^+ + I^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HIO + H^+ + I^-$$

Mais la concentration des ions $I^+$ peut devenir importante dans des milieuss contenant des molécules inertes, qui contiennent en général des atomes d'oxygène ou d'azote possedant des doublets électroniques non utilisés et qui jouent le rôle des donneurs vis-à-vis de l'ion $I^+$. C'est le cas de la pyridine qui forme deux types d'ions : $IPy^+$ et $IPy_2^+$ :

$$I_2 + nPy \rightarrow IPy_m^+ + I^-$$

C'est en cherchant à préparer des radicaux acides libres organiques RCOO ou minéraux, que l'cn découvrit les sels d'iode (I)

$$2Ag(RCOO) + I_2 = AgI + I\ Ag(RCOO)_2$$

En replaçant le sel organique par l'$AgNO_3$, Uschakow a pu obtenir $INO_3$ (azotate d'iode) :

$$AgNO_3 + I_2 + Py = AgI + INO_3.Py$$

En passant ce sel d'iode sur une résine échangeure d'ions, on peut obtenir $I_2SO_4$.

L'hydrolyse lente de ces sels donne l'hydroxyde d'iode

pyrilydé qui se transforme après en iodate de Py :

$$INO_3.Py + H_2O = (IPy)OH + HNO_3$$

$$5(IPy)OH \rightarrow 2I_2 + PyHIO_3 + 2H_2O + 4Py$$

L'ion $I^+$ manifeste des propriétés oxydantes vis-à-vis des iodures en solutions alcooliques, ou des sulfites.

$$I^+ + I^- \rightleftharpoons I_2$$

$$I^+ + SO_3^{2-} + H_2O \leftrightharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + I^-$$

Sont des agents très actifs de l'iodation des composés organiques.

<u>Sels de l'iode (III)</u> - La condition première à observer pour obtenir l'ion $I^{3+}$ est d'opérer en milieu oxydant concentré et anhydre, pour réaliser l'élimination des électrons de l'iode et d'éviter l'hydrolyse du produit de la réaction.

Par exemple, l'oxydation de l'iode dissous dans l'anhydride acétique par l'$HNO_3$ conc. donne l'acetate d'iode (III) :

$$3I_2 + 9(CH_3CO)_2O + 6HNO_3 = 6I(CH_3COO)_3 + 6NO + 3H_2O$$

$I(CH_3COO)_3$ se présente sous forme des cristaux incolores, altérables à l'air humide, décomposable dès $60^o$ et explosant à $140^o$:

$I(IO_3)_3$ ou $I_4O_9$ est obtenu par action de l'ozone sur l'iode:

$$I_2 + 9O_3 = I(IO_3)_3 + 9O_2$$

On connait aussi $I(ClO_4)_3$, $I(PO_4)$, $I(NO_3)_3$.

Les sels d'iode 3+ sont plus facilement hydrolysés que les sels d'iode 1+.

$$IPO_4 + 3H_2O \rightarrow I(OH)_3 + H_3PO_4$$

$$5I(OH)_3 \rightarrow I_2 + 3HIO_3 + 6H_2O$$

Sont des oxydants en se transformant en $I^-$.

$$IPO_4 + 2H_2SO_3 + 2H_2O = HI + H_3PO_4 + 2H_2SO_4$$

Sels d'iodyle $IO^-$ - L'azotate d'iodyle l'obtient par l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique anhydre :

$$I_2 + 4HNO_3 = 2IO(NO_3) + 2NO + 2H_2O$$

$$2IO(NO_3) \rightarrow I_2O_5 + N_2O_3$$

$$5IO(NO_3) + 4H_2O + xHNO_3 = I_2 + 3HIO_3 + (5+x)HNO_3$$

$IO(IO_3)$ ou $I_2O_4$ a été obtenu par l'action de l'$H_2SO_4$ sur l'$HIO_3$ : Le mélange formé contient $I_2O_3.H_2SO_4$ et $I_2O_4.H_2SO_4$. $IO(IO_3)$ hydrolyse vite :

$$5IO(IO_3) + 4H_2O = 8HIO_3 + I_2$$

Poudre jaune, qui brunit lentement à l'air et à la lumière.

## DERIVÉS INTERHALOGÉNÉS $XY_n$ (n= 1,3, 5,7)

La stabilité relativement grande de ces composés exige que la molécule $XY_n$ ne soit pas impaire; mais, comme chaque halogène est un atome impair, il faut alors que n+1 soit pair, c'est-à-dire n impair. Les valeurs de n sont d'autant plus élevées que Y sera plus proche de la tête de série des halogènes X.

Ainsi, sont connus les édifices moléculaires suivants, ou l'halogène coordinateur X est entouré d'un cortège périphérique de 8, 10, 12 et même 14 électrons, dont 1,3,5 et 7 couples peuvent être mis en commun avec l'autre halogène .

| | | | |
|---|---|---|---|
| - | $IF_3$ | $IF_5$ | $IF_7$ |
| ICl | $ICl_3$ | - | - |
| IBr | - | - | - |
| BrF | $BrF_3$ | $BrF_5$ | - |
| BrCl | - | - | - |
| ClF | $ClF_3$ | $ClF_5$ | - |

Dans cette famille, le caractère covalent des liaisoms n'est pas généralement pur, surtout quand il existe une assez grande différence entre les électronégativités des deux halogènes associés. Beaucoup de ces composés à l'état liquide présentent d'ailleurs une legère conductibilité qui leur est propre.

I'iode étant, de tous les halogènes, celui qui présente la plus faible électronégativité, on pourrait s'attendre à rencontrer, un grande nombre de dérivés halogénés de cet élément, du type $IX_n$, d'autant que la covalence de l'iode peut prendre des valeurs exceptionnelles à cause de la forte dimension de l'atome. Mais l'empèchement stérique dû à la grosseur des atomes, les valences paires qui sont ici encore interdites limitent leur nombre.

Ces composés interhalogénés sont obtenus , en géneral, par l'action directe entre les halogènes, dans des diverses conditions. Le pentafluorure d'iode, $IF_5$, obtenu soit par synthèse directe à partir des éléments, soit en chauffant de l'iode avec du fluorure d'argent : $5AgF + 3I_2 = IF_5 + 5AgI$

est transformé en heptafluorure par un exces de fluor, qui perd facilement 2F en redonnant le pentafluorure.

$$IF_5 + F_2 \rightleftharpoons IF_7$$

La couleur de ces composés s'enfonce au fur et à mesure que la quantité d'halogène lourd augmente, et passent de l'état gaseux à l'état solide.

Beauçoup de réactions des interhalogènes ressemblent à celles des halogènes eux-mêmes. Ainsi, $ClF_3$, par exemple, réagit à température ordinaire avec tous les éléments, sauf les gaz nobles plus légère, l'azote, Pt,Pd et Cr.

Quelques interhalogénés fournissent des solvants pratiques

pour les réactions d'halogénation, surtout à cause de leur ionisation partielle. Ex: $2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$

D'autres, se dissmutent spontanément pour donner un halogène et un interhalogénure supérieur:

$$3ICl \rightleftharpoons ICl_3 + I_2 \quad \text{ou} \quad IF_3 \rightleftharpoons 3IF_5 + I_2$$

Sont décomposés par de l'eau, en obtenant toujours l'hydracide halogéné correspondant à l'élément le plus électronégatif et l'acide oxygéné , dérivé de l'autre halogène et correspondant au degré d'oxydation qu'il possède dans la combinaison, s'il existe.

$$2IF_5 + 6H_2O \rightleftarrows 2HIO_3 + 10HF$$

$$2ICl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons ICl + HIO_3 + 5HCl$$

$$5ICl + 3H_2O \rightleftharpoons 2I_2 + HIO_3 + 5HCl$$

A part ces espèces neutres, les halogènes forment aussi des espèces anioniques et cationiques, du type $AB_n$ ($n = 2,4,6,8$ pour les anions, et 2, 4 pour les cations). Exemples: $I_3^-$ ($II_2^-$) ,$ICl_2^-$, $IBr_2^-$, $Br_3^-$, $ICl_4^-$, $IF_6^-$, $BrF_2^+$, $ICl_2^+$, etc.

Les anions peuvent être obtenus par simple combinaison directe entre un halogěnure métallique et le composé interhalogéné, ou le brome ou l'iode. La formation des polyanions est très commune parmi les non-métaux plus lourds, mais la formation des polycations à partir de métaux non complexés semble se limiter à $Hg_2^{2+}$, $Cd_2^{2+}$.

La formation d'ions polyhalogénures dépend d'abord de la présence d'un ion central lourd, puis de façon moins importante, de sa combinaison avec une molécule d'halogène lourd.

Les structures des polyiodures montrent que l'ion $I_3^-$ contient trois atomes d'iode équivalents dans certains composés, comme $[N(CH_3)_4]I_3$; mais dans d'autres,cet ion n'est ni symétrique,ni linéaire, comme dans $NH_4I_3$.

## LA FAMILLE DE L'OXYGÈNE

Les éléments components de ce groupe sont: l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium. A part le polonium qui est un élément radioactif, les autres se trouvent dans la nature, soit libres, soit sous forme de combinaisons.

Dans le tableau 6 sont résumées les principales caractéristiques physiques et chimiques des éléments de cette famille.

Tableau 6. Caractères des éléments du groupe 16

| Élément | O | S | Se | Te |
|---|---|---|---|---|
| Nr.atomique | 8 | 16 | 34 | 52 |
| Masse atomique | 15,9994 | 32,064 | 78,96 | 127,6 |
| Densité à l'état solide(variété stable) | 1,27 | 2,06( ) | 4,08(gris) | 6,24(métal) |
| Point de fusion | -218,9 | 114,5 | 217,4 | 450 |
| Point d'ébullition | -183 | 444,6 | 648,8 | 1390 |
| Rayon atomique covalent (Å) | 0,74 | 1,04 | 1,17 | 1,37 |
| Potentiel d'ionisation (eV) | 13,61 | 10,36 | 9,75 | 9,01 |
| Electronégativité(P) | 3,5 | 2,5 | 2,4 | 2,1 |
| Affinité électronique | -7,28 | -3,44 | -4,21 | - |
| Stabilité du degré d'oxydation -2 | ⟶ Décroit ⟶ | | | |
| Acidité de $H_2E$ | ⟶ Augmente ⟶ | | | |
| Points d'ébullition des hydracides | $+100^o$ | $-61^o$ | $-42^o$ | $-2^o$ |
| Points de fusion des hydracides | $0^o$ | -85 | -60 | -50 |

Malgré le caractère très particulier de l'oxygène, ces éléments forment une famille assez homogène d'éléments non-métalliques.

Le soufre, le sélénium et le tellure sont moins électronégatifs que l'oxygène et leur comportement et différent. Tandis que l'oxygène est gaseux, les autres sont solides. La molécule d'oxygène est diatomique. À température ordinaire, la forme cristalline stable du soufre est le soufre rombique, formée de cycles $S_8$. La modification cristalline stable du sélénium est le Se gris, forme métallique. Il peut être obtenu à partir de Se vitreux comercial, par chauffage ,puis refroidissement lent. Sa structure est faite de chaînes hélicoïdales sans fin. D'autres deux formes cristallines rouges peuvent être obtenues à partir d'une solution dans $CS_2$, dans lesquelles se trouvent des cycles $Se_8$ semblables à ceux du soufre. Le sélénium liquide contient toujours $Se_8$ et des longues chaînes de sélénium. Le tellure n'est connu que sous une forme métallique, isostructurale de Se gris. Le polonium lui aussi est métal.

Ces changements de structure sont semblables à ceux observés dans les autres groupes, à l'interieur duquel la distinction relative entre voisins très proches et voisins presque aussi proches diminue le long du groupe.

Le soufre est un isolant, le sélénium et le tellure sont semi-conducteurs, tandis que le polonium est un métal.

Leur configuration électronique $ns^2np^4$ leur permet d'accepter 2 électrons et de former $E^{2-}$ surtout avec les éléments les plus électropositifs. La stabilité de cet ion diminue jusqu'à Te.

Le tellure et le polonium montrent des propriétés cationiques.

Devant un élément fortement électronégatif, la covalence peut atteindre six, mais la covalence habituelle est 2, par mis en commun de deux électrons. Cette dicovalence assure la construction d'édifices macromoléculaires en chaînes et cycles homogènes et hétérogènes (soufre, sélénium). Un élément X qui a échangé deux liens de covalence dispose encore de deux doublets qu'il peut "donner", d'ou la formation des oxydes $XO_3$, des acides $H_2XO_4$, l'oxygène étant le principal accepteur.

L'oxygène a dans cette famille,comme on a dèja dit,une position spéciale du fait de sa haute réactivité dû á sa forte électronégativité . Cependant sa covalence ne s'élève jamais au-dela de 2. En effet, ayant gagné deux électrons, la couche L est complète. Une covalence supérieure à 2 nécessiterait l'excitation d'un électron 2p jusqu'à la couche M, ce qui demande une très grande énergie; d'autre part, l'oxygène ne peut former des enchaînements homogènes, la molécule $O_2$ étant très stable.

Les autres éléments (S,Se,Te) ont la capacité de dilater l'octet pour donner des valences supérieures à deux en utilisant les orbitales d. Seul l'oxygène forme des vrais liaisons $p_\pi - p_\pi$ avec lui même ou avec les éléments de la II-e période (C,N,S).

Ce caractère différent de l'oxygène peut être aussi illustré par les propriétés chimiques et physiques des oxydes et des sulfures; $O^{2-}$ étant plus petit que $S^{2-}$ est moins polarisable que lui.

Quant à tellure, lui a un légèr caractère électropositif qui se marque par l'existence des sels tels que, le sulfate et le nitrate de tellure, comme s'est le cas d'ailleurs pour l'iode.

# L'OXYGÈNE

L'oxygène a été obtenu en 1774 par Priesley, en décomposant par la chaleur des rayons solaires l'oxyde rouge du Hg.

Cependant, c'est à Lavoisier (1775-77) que revient le mérite d'avoir séparé ce gaz de l'azote auquel il est mélangé dans l'atmosphère et d'avoir établi son action essentielle dans la vie, d'avoir montré qu'il donne des acides en se combinant au carbone, au soufre, au phosphore. C'est toujours lui qui l'a baptisé en joignant deux mots grecs qui signifient "acide" et "engendrer". Le nom d'oxygène a été conservé, malgré la découverte des acides dont la molécule ne renferme pas cet élément.

<u>État naturel</u> La masse de l'atmoshère terrestre est de l'ordre de $500.10^{13}$t, dont environ $380.10^{13}$ d'azote et $120.10^{13}$t d'oxygène. À côté de cet oxygène libre, il existe, dans les océans et dans la terre, une masse importante d'oxygène combiné.
Le clark de l'oxygène est 50.

<u>Préparation au laboratoire</u> - De petites quantités d'oxygène pur peuvent être obtenues par décomposition thermique d'oxydes instables (HgO), d'oxydes suroxygénés ($BaO_2$), de nitrates, de perchlorates ou par réaction chimique.

$$KClO_3 \rightarrow KCl + 3/2O_2 \; ; \; KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$$

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

$$2K_2C_2O_6 \rightarrow 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$$

percarbonate

$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + 1/2O_2$$

- par voie humide à partir de permanganate de potassium, bichromate de potassium, chlorure de chaux etc.

$$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + 1/2O_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5/2O_2$$

Industriellement, l'oxygène est obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide. La liquéfaction ne peut avoir lieu que si la température est inférieure à la température critique ( $-119^o$ pour l'oxygène, $-147^o$ pour l'azote). Comme la température d'ebullition de l'azote sous la pression normale est $-195^o7$ donc inférieure de celle de l'oxygène ($-182^o9$), c'est lui le component qui distille le premier.

L'eau constitue une autre matière première pour préparer l'$O_2$. Mais pour électrolyser l'eau il faut beaucoup d'énergie électrique. On l'utilise parfois pour obtenir l'hydrogène, et l'oxygène y figure comme sous-produit.

Propriétés physiques de l'oxygène - L'oxygène dont on étudie les propriétés physiques est le mélange d'isotopes 16,17 et 18, dont les abondances relatives sont: 99,76, 0,04 et 0,2.

À l'état gazeux, l'oxygène est une molécule diatomique. Cette molécule commence à se disocier vers $1300^o$, la dissociation étant considérée theoriquement 25% vers $3500^o$. Mais en même temps, un certain nombre d'atomes se recombinent à une molécule $O_2$ en donnant la molécule $O_3$ (ozone) instable. Paramagnétique, correspondant à deux électrons non-appariés. Sa densité, par rapport à l'air, est de 1,1050. Il bout à $-183^o$ et fond à $-218^o4$. L'oxygène liquide pur est transparent, limpide, légèrement teinté de bleu. À l'air, il devient rapidement trouble par fixation d'eau et de dioxyde de carbone. Le solide est également bleu. On a établi l'existence de trois variétés allotropiques d'oxygène solide, avec points de transformation à $-229^o7$ et $-249^o5$.

L'oxygène est un peu soluble dans l'eau: 49cm$^3$/ℓ à 0$^o$.Il est plus soluble dans certains liquides organiques et l'on a même proposé d'utiliser cette propriété pour le séparer de l'azote beaucoup moins soluble que lui. La fixation d'oxygène par l'argent fondu, présente les caractères d'une dissolution d'un gaz dans un liquide: à 973$^o$, un volume d'argent dissout 22,4 volume d'oxygène sous la pression atmosphérique. Lorsque la température s'élève, la solubilité diminue, ce qui est normal, et elle n'est plus que de 20 volumes vers 1080$^o$. Par solidification de l'argent, le gaz est expulsé brusquement et en totalité au moment du passage de l'état liquide à l'état solide. Cela donne au métal, solidifié rapidement à l'air, une surface très irrégulière.

<u>Propriétés chimiques</u> Il n'existe aucun élément sauf certains gaz rares, dont on ne connaisse au moins une combinaison oxygénée , et pour la plupart, la réaction avec l'oxygène gazeux se produit directement.Seuls les dérivés oxygénés des halogènes, de l'or, du platine et du xenon ne peuvent être obtenus qu'indirectement. Si l'oxygène s'unit avec les éléments en libérant de l'énergie calorifique qui provoque l'incandescence, on dit qu'il y a une "combustion vive". Il est, en général, nécessaire d'amorcer la réaction en allumant le corps.

Les combustions qui ont lieu dans l'air sont beaucoup moins lumineuses que dans l'oxygène, bien que la quantité de chaleur libérée reste la même. Cela tient à ce que cette chaleur est en partie absorbée par l'azote qui n'intervient pas dans la réaction. La température est donc moins élevée. La combustion est dite"lente". C'est le cas, par exemple, lorsque le fer rouille à l'air humide,

lorsque certains corps fermentent, lorsque le bois, les charbons, les essences entrent en combustion avec l'oxygène, etc.

Les réactions de combustion lente à température ordinaire sont souvent appelées réaction d'autooxydation et les corps qui les subissent sont dits autooxydables. On en connait de nombreux exemples, surtout en chimie organique.

Si, dans les combustions vives, on peut estimer que l'oxygène intervient, au moins en partie sous forme atomique, il n'en est certainement pas de même à température ordinaire pour les corps autooxydables. On admet généralement que, dans ce cas, l'oxygène se fixe d'abord moléculairement pour donner un peroxocomposé qui se décompose en oxydant une autre molécule du corps autooxydable pour former le produit final de la réaction suivant le schéma:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2; \quad AO_2 + A \rightarrow 2AO$$

Ainsi, l'aldéhyde benzoïque se transforme lentement en acide benzoïque, avec formation intermédiare d'acide peroxobenzoïque, suivant les réactions :

$$C_6H_5CHO + O_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}OH$$

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}OH + C_6H_5\text{-}CHO \rightarrow 2C_6H_5\text{-}COOH$$

Dans certains cas, la décomposition du peroxocomposé intérmédiaire s'effectue avec formation de peroxyde d'hydrogène. Cette formation est de règle quand on opère en présence d'eau:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2$$

$$AO_2 + H_2O \rightarrow AO + H_2O_2$$

On voit que, theoriquement, l'oxygène se partage également entre l'oxyde formé AO et le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier, aussi que $AO_2$, peut à son tour réagir sur A, de sorte que sa formation n'est pas, en général, quantitative. On obseve de tels phénomènes avec

tous les corps autooxydables de la chimie minérale, en solution aqueuse (sulfites, sels stanneux,etc).

Si on ajoute au corps oxydable un autre corps susceptible de s'oxyder, mais non directement par l'oxygène de l'air, l'action oxydante du peroxocomposé intermédiare peut se porter sur ce corps. Il y a alors oxydation induite. Le corps qui s'oxyde est appelé accepteur, le corps autooxydable est l'inducteur et l'oxygène est l'acteur. C'est le cas, par exemple, des solutions d'arsénite (accepteur) et de sulfite (inducteur). Les réactions sont les suivantes : A(inducteur) + $O_2$ $\longrightarrow$ $AO_2$( peroxocomposé instable)

$AO_2$ + B (accepteur) $\longrightarrow$ AO + BO ( composés oxydés normaux)

On a l'habitude, lorsqu'il s'agit de phénomènes de combustion, de disinguer entre le comburant et le combustible. Cette conception découle des conditions de la vie sur la terre. Du point de vue chimique, elle est dénuée de sens. Ainsi, l'hydrogène peut se combiner à l'oxygène en donnant de l'eau avec un fort dégagement de chaleur. Si l'oxygène est en excès, ce qui est le cas général, on dit que le gaz brûle dans l'oxygène. Mais on peut aussi réaliser la combustion de l'oxygène dans l'hydrogène.

L'étude et l'emploi de systèmes comburant-combustible se développent beaucoup dans le domaine de la propulsion des fusées.

Comme nous avons dit, presque tous les métaux sont directement oxydés par l'oxygène. La réaction peut être très lente à froid, mais s'accélère par chauffage. Elle présente naturellement une importance pratique, car c'est d'elle que dépend la possibilité d'utiliser le métal à haute température au contact de l'air.

Dans ce cas, il faut distinguer deux situations:

- le volume moléculaire de l'oxyde formé est plus petit que le volume atomique du métal. La couche d'oxyde qui se forme ne peut pas être alors continue, donc ne protège pas le métal. C'est le cas des métaux alcalins, alcalino-terreux, le magnésium et le béryllium.
- si le volume moléculaire de l'oxyde est plus grand que le volume atomique du métal (cas de tous les autres métaux), la couche d'oxyde est au contraire continue et protège le métal contre l'action directe de l'oxygène.

La plupart des éléments brûlent exothermiquement dans l'oxygène avec une flamme éclairante. Un grand nombre de combinaisons anorganiques tels que $H_2S$, $NH_3$, HX sont oxydés par l'oxygène soit à froid, soit à chaud:

$$4HX + O_2 = 2X_2 + 2H_2O \ (-HF)$$
$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$
$$2NH_3 + 3/2O_2 = N_2 + 3H_2O$$
$$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$$

Les oxydes inférieurs sont oxydés en oxydes superieurs :

- non catalysé CO,NO,VO
- catalysé $SO_2$

L'oxydation de l'oxyde nitrique NO incolore par l'oxygène à $NO_2$ brun, à froid, constitue une réaction caractéristique pour l'oxygène.

On dose l'oxygène dans un mélange gazeux en l'absorbant par certains réactifs (pyrogallol en milieu fortement alcalin, hydrosulfite en présence de potasse) et en mesurant la diminution du volume.

## L'OZONE

Ce nom provient du grec qui signifie sentir.

La teneur en ozone dans l'atmosphère n'est que $10^{-7}$% en volume à la hauteur de 22Km de la surface terrestre il y a une couche assez épaisse où la concentration en $O_3$ est 10 fois plus grande. L'ozone est la forme allotropique de l'oxygène. C'est un composé fortement endothermique qui se forme d'après la transformation :

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$$

et qui tend à se décomposer en redonnant de l'oxygène, avec lequel il se trouve en équilibre.

La formation de l'ozone se produit sous l'action des rayons UV à faible longueur d'onde ($\lambda$<1830 Å) et se décompose par absorption des rayons UV ayant des longueurs d'onde comprises entre 1830 et 3200Å. De ce fait, dans la partie supérieure de l'atmosphère, l'ozone filtre les rayons UV lointains de la lumière solaire qui sont nocifs pour les organisms vivants.

Préparation - Si l'on veut obtenir de l'$O_3$ avec un bon rendement, il est nécessaire de mettre en oeuvre une énergie suffisante pour réaliser la transformation de l'$O_2$ et aussi d'empecher par un refroidissement avancé, son destruction.

Les procédés employés usuellement, utilisent la décharge électrique ou l'électrolyse. La forme de décharge la plus avantageuse est l'effluve électrique sous un voltage de 5000 à 50000 V et une intensité maximale de 0,1 A.

Les appareils appelés des ozoniseurs, peuvent être considérés en principe, comme des condensateurs. L'ozoniseur Siemens-Halske, par exemple, est formé d'un vas cylindrique aux doubles

parois (soit en verre, soit en céramique) ayant une aramature interieure en étain, qui constitue un des deux électrodes de l'appareil. Une bare en aluminium protégée par une tube en verre et qui est soudé à l'interieur du vas constitue le deuxième électrode. L'eau pour refroidissement circule entre les parois du vas. On emploie soit un courant d'air (mais dans ce cas il se forme toujours simultanément un peu d'oxydes d'azote) soit, vaut mieux, un courant d'oxygène pur et sec.

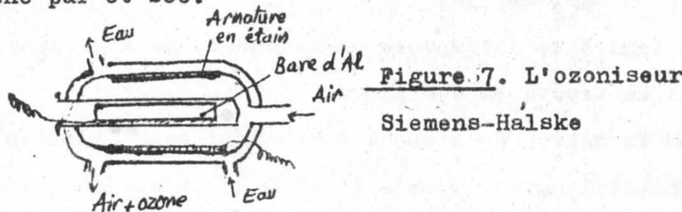



Figure 7. L'ozoniseur Siemens-Halske

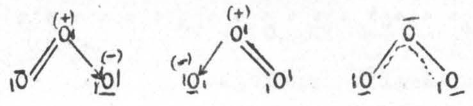
On obtient le voltage nécessaire en couplant les deux armatures aux bornes d'une bobine d'induction.

L'ozone prend aussi naissance , en faibles quantités, dans un certain nombre de circonstances, à savoir : électrolyse de l'$H_2SO_4$ très étendu; action des rayonx cathodiques sur l'oxygène ou sur l'air; action du fluor sur l'$H_2O$ ; oxydation lente du phosphore humide, décomposition de l'$H_2O_2$, donc toujours où il y a formation de l'oxygène atomique.

Propriétés physiques L'ozone est un gaz suffocant, d'odeur très caractéristique d'ail. Vu sous une couche mince, c'est un gaz incolor, mais il est bleu en grosse épaisseur. Il est plus soluble dans l'eau que l'oxygène et aussi dans l'$H_2SO_4$. Il peut être liquefié en un liquide bleu foncé qui bout sous pression atmosphérique à $-112^\circ$ et se solidifie à $-249,6^\circ$.

Il présente une bande très intense (la plus intense bande d'absorption de tous les gaz) à partir de 2900 Å. L'ozone fraîchement préparé est moins paramagnétique que l'oxygène. En temps il se transforme en $O_2$, donc devient paramagnétique.

L'étude du spectre d'absorption de l'$O_3$ conduit à la conclusion que la molécule est triangulaire, l'angle est d'environ $117^o$, les deux distances entre les oxygènes sont égale à 1,28Å. La vraie structure de l'ozone est intermediaire entre les formules limites:



Propriétés chimiques L'ozone est un composé endothermique qui se trouve à la température ordinaire dans un état de faux équilibre. On comprend, dès lors, que l'$O_3$ soit particulièrement réactionnel. Il est ainsi capable d'oxyder les substances qui ne réagissent pas ou difficilement avec l'oxygène. Dans ces réactions l'$O_3$ peut se transformer de plusieurs manières:

$$2O_3 \rightleftharpoons 3O_2 \quad n = 0$$

$$O_3 \rightarrow O_2 + O \quad n = 1$$

$$O_3 \rightarrow 3O \quad n = 3$$

Briner a nomé le coefficient d'utilisation n , le nombre d'atomes d'$O_2$ effectivement fixés sur le corps oxydé pour chaque molécule d'$O_3$ consommé.

Exemples des réactions ou n = 1:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

$$I_2 + H_2O + 5O_3 = 2HIO_3 + 5O_2$$

$$2I_2 + 9O_3 = I_4O_9 + 9O_2$$

$$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4O_2$$

$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

$n = 3$

$$H_2S + O_3 = H_2SO_3$$

$$3SO_2 + O_3 = 3SO_3$$

$$KI + O_3 = KIO_3$$

Les métaux sauf ceux platiniques sont oxydés par l'ozone. L'argent, par exemple, inalterable à l'air ou dans l'oxygène, se recouvre au contact de l'ozone, d'une couche noirâtre de $Ag_2O_2$.

$$2Ag + 2O_3 \xrightarrow{200^o} 2Ag_2O_2 + 2O_2$$

Le mercur subit une altération analogue.

L'ozone se comporte aussi comme réducteur; il en est ainsi lorsqu'il est mis en présence d'oxydants, tels que l'eau oxygénée et le peroxyde de sodium.

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

$$H_2O + Na_2O_2 + O_3 = 2NaOH + 2O_2$$

Ces réactions justifient la prescription suivant laquelle il faut éviter dans la synthèse de l'ozone toute trace d'eau, qui catalyse sa décomposition, d'après le schéma :

$$H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

L'ozone réagit d'une façon tout à fait caractéristique avec les composés organiques non saturés et particulièrement avec ceux aux doubles liaisons. Il s'y additionne en formant des ozonides pour lesquels deux structures sont envisagées:

```
>C — C<            >C — O — C<
 |    |              \       /
 O    O               O — O
  \  /
   O
```

L'ozone est utilisé pour l'assainissement de l'air et parfois

de l'eau en raison de son pouvoir oxydant vis-à- vis de microorganismes. L'ozone liquide a été envisagé comme comburant dans les fusées.

## DERIVES HYDROGENES

### L'EAU, $H_2O$

À l'état libre ou combiné l'eau est largement répandue dans la nature. Elle joue un rôle fondamental dans l'entretien de la vie. Elle entre pour une part considérable dans la composition des tissus. Les végétaux en contiennent en moyenne 50-75% de leur poids; le corps humain 70%; les poissons 80%; certaines plantes aquatiques 95-99% .

Eaux naturelles Les réserves d'eau libre sont énormes à la surface du globe; la principale masse est la mer qui couvre environ 361 mil. de $Km^2$ sur le total de 510 mil $Km^2$ du globe terrestre.

Cependant, aucune eau naturelle n'est parfaitement pure; l'eau de pluie, bien qu'ayant subi une distillation naturelle, contient toujours des gaz de l'air dissous ($N_2$, $O_2$, $CO_2$). Il y a aussi de l'ammoniac provenu des fermentations, des oxydes d'azote des décharges électriques , d'acide sulfurique provenu des combustions, etc.

L'eau de rivières et celle des puits, contiennent divers sels dont les principaux sont: le sulfate de calcium; les chlorures alcalins, le carbonate et le phosphate de calcium, le carbonate de magnésium. Ces derniers, presque insolubles dans l'eau pure, se dissolvent dans les eaux chargées de dioxyde de carbone, par suite de la formation d'un hydrogénocarbonate soluble :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)$$

On dit qu'une telle eau est dure. En portant cette eau à l'ébullition, on provoque la précipitation immédiate du carbonate et du phosphate de calcium et de l'hydroxyde de magnésium, qui forment le depôt connu sous le nom de "tartre des chaudières". Au contraire, le sulfate ou le chlorure de calcium ne forment que lentement un depôt à l'ébullition. On distingue donc la dureté temporaire due aux hydrogénocarbonates de calcium et magnésium (eaux calcaires) et la dureté permanente due aux chlorures, nitrates et sulfates alcalino-terreux (eaux séléniteuses).

Mesure de la dureté Toutes les eaux qui contiennent de sels de calcium précipitent le savon. On utilise cette réaction pour apprécier la dureté d'une eau. On définit à cet effet le degré hydrotimétrique de l'eau, qui est une grandeur qui fournit d'utiles indications sur l'utilisation possible d'une eau. La définition légale du degré hydrotimétrique varie dans les différents pays. La correspondance est la suivante:

1° français = 10 mg $CaCO_3$/l
1° anglais = 1 grain $CaCO_3$/gallon ≠ 10 mg/0,7l
1° allemand = 10 mg CaO/l

Donc on peut définir le degré hydrotimétrique français comme le nombre de $cm^3$ d'une solution déterminée de savon nécessaires pour precipiter totalement les sels de calcium et de magnésium contenus dans l'eau étudiée.(1 $cm^3$ de solution = 1° français).

L'eau de rivière et de puits contient souvent en outre des matières organiques.

Les eaux de sources qui possèdent, par ailleurs, la composition générale des eaux de rivières, ont subi à travers le sol une filtration qui les débarrasse souvent des matières organiques.

Les eaux minérales contiennent des sels de sodium, magnésium, fer, etc., notamment des chlorures, sulfates , sulfures, hydrogénocarbonates.

L'eau de mer, contient en moyenne 3,6% de sels dissous dont 2,5% de chlorure de sodium.Cette teneur devient beaucoup plus considérable dans les mers fermées soumises à une évaporation intense.

Purification de l'eau - Le problème de la purification de l'eau a une importance considérable. Il revêt trois aspects différents, qui reçoivent des solutions différentes: un aspect industriel, biologique et un autre théorique.

a) L'aspect industriel - Le tartre de chaudières formé par les eaux calcaires diminue la conductibilité thermique de la paroi, en provoquant des surchauffes locales qui mettent rapidement la chaudière hors d'usage. C'est pour cela qu'il faut adoucir l'eau l'eau. On peut le résoudre par précipitation chimique des ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ par le carbonate de sodium ou par l'hydroxyde de Na. De nos jours l'élimination des anions et des cations peut être réalisée par double filtration sur des lits absorbants des échangeurs d'ions naturels (zéolites) ou artificiels (permutites et résines). Les zéolites constituent une famille d'alumino-silicates alcalins ou alcalino-terreux naturels, apparentés aux feldspathoïdes, et caractérisés par une grande mobilité de leurs cations à l'intérieur de l'édifice cristallin. On les représente souvent par des formules du type $Na_3Ze$ (zéolite sodique) et CaZe (zéolite calcique). $Na_3Ze + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaZe + 2Na^+$

L'eau qui contient $Na^+$ est sans danger pour les chaudières.

On obtient des résultats meilleurs avec les zéolites artificiels ou permutites. Ce sont des gels obtenus par déshydratation d'une solution d'aluminate et de silicate de sodium et répondant à peu près à la formule $Na_2O.Al_2O_3.nSiO_2$ $(5 < n < 13)$.

Aujourd'hui on utilise presque uniquement des résines synthétiques qui fixent tous les cations métalliques ($Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^{+}$) et les remplacent par des ions $H^{+}$ , c'est-à-dire donnent une solution acide, le plus souvent de dioxyde de carbone, si on est parti d'une eau calcaire, ou d'acide sulfurique si l'eau était séléniteuse. Les résines sont régénérées, après emploi, par lavage à l'acide sulfurique. Il y a aussi des résines échangeurs d'anions, qu'elles remplacent par l'ion $OH^{-}$, donnant ainsi une solution basique de chaux, le plus souvent.

b) L'aspect biologique -se réfère à la préparation de l'eau potable pour consommation des grandes centres urbains. Ici la présence de sels dissous est sans importance, si leur quantité ne dépasse pas une cerataine limite. Par contre, il est indispensable de detruire les matières organiques et surtout les bactéries. Dans ce but on utilise l'ozone et d'autres oxydants ($Cl_2$,NaClO).

c) L'aspect théorique . Il s'agit d'obtenir de l'eau parfaitement pure indispensable aux travaux de laboratoire et pour étudier ses propriétés. On la réalise par distillation. Si on distille en présence de $KMnO_4$ on obtient de l'eau à peu près exempté de matières organiques. L'eau distillée ordinaire contient toujours de l'acide carbonique (pH = 6). En général, pour obtenir de l'eau de conductibilité on distille plusieurs fois et alternativement sur un mélange d'$H_2SO_4$ et de $KMnO_4$ et sur de la baryte.

Propriétés physiques de l'eau

On sait que l'hydrogène naturel est un mélange de trois isotopes dont le $^{1}_{1}H$ et $^{2}_{1}H$ représentent pratiquement la totalité du gaz. L'oxygène lui aussi est un mélange de trois isotopes $^{16}_{8}O$,

$^{17}_{8}O$ et $^{18}_{8}O$. Il y a donc possibilité de nombreuses molécules $H_2O$ de masses différentes. Comme les trois isotopes de l'oxygène ont des propriétés presque identiques, tandis que le deutérium s'en distingue nettement, on n'a à considerer que les molécules $H_2O$ (l'eau légère), $D_2O$ (l'eau lourde) et DHO (l'eau mixte), la première étant la plus importante. D'autre part, la proportion de ces molécules dans l'eau naturelle purifiée est constante. On peut donc parler des propriétés physiques de l'eau naturelle, ces propriétés se confondant d'ailleurs pratiquement avec celle de la molécule légère $H_2O$. A cause de son importance et du fait qu'on peut l'obtenir dans un état de pureté presque parfaite, beaucoup de ses constantes ont été choisies comme étalons . La température de fusion de la glace a été choisie pour déterminer le zero de l'echelle centigrade, dont le point 100 correspond à l'ébullition de l'eau sous la pression normale; la calorie reste aussi définie par la quantité de chaleur nécessaire pour porter 1 Kilo d'eau de 14,5° à 15,5°.

Parmi les trois état, seul l'état gazeux de l'eau est simple. Sa densité de vapeur correspond à la molécule $H_2O$, au moins jusqu'à 1000° environ, la température où commence la dissociation.

La glace possède plusieurs variétés allotropiques, toutes plus denses que l'eau, sauf la variété ordinaire, seule stable sous pression atmosphérique. La température de fusion de cette glace s'abaisse si la pression augmente. Elle cristallise dans le système hexagonal ou les atomes d'oxygène sont régulièrement disposés aux noeuds de ce réseau, chacun d'entre eux étant entouré tétraédriquement de 4 autres oxygènes à une distance de 2,76 Å. Entre deux atomes d'oxygène se trouve un proton ; deux

d'entre eux, liés à l'oxygène central par covalence normale, sont à 0,99 Å de celui-ci. Il constitue ainsi la molécule d'eau. Les deux autres sont environ à 1,77 Å de l'oxygène liés par liaisons hydrogène. Le nombre moyen de liaisons entre $-180^{o}$ et $0^{o}$ est compris entre 0 et 4, à $40^{o}$ l'eau liquide ne contient que 2 liaisons.

À cause de l'association par liaisons hydrogène l'eau liquide présente beaucoup de propriétés physiques anormales: Le maximum de densité à $4^{o}$, la constante de Trouton ($C_v/T_f$= 25,9 au lieu de 21,5) le point d'ébullition anormalement élevé par rapport à ce qu'indiqueraient les prévisions déduites de ses analogies avec les autres liquides, l'état liquide (les autres hydrures de soufre, de tellure et de sélénium sont gazeux), le maximum de la chaleur spécifique à $35^{o}$, etc. C'est un solvant ionisant pour un grand nombre de corps à cause de la valeur élevée de la constante diélectrique=80. La dissolution dans l'eau favorise les réactions puisqu'elle sépare les ions ou les molécules. Le fait que l'eau est un composé amphiprotique limite le nombre de réactions qu'on peut y effectuer.

<u>Propriétés chimiques</u> La réaction de formation de l'eau au dépens des éléments : $H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O + 68$ Kcal , est très exothermique. La fraction dissociée à l'équilibre est de o,1% à 1400 K et de 3% à 2400 K. Les éléments et composés peuvent agir sur l'eau de deux manières différentes :

a) ils réduisent l'eau en fixant l'oxygène et en libérant l'hydrogène . De tels réducteurs sont P,C,S, des métaux, des hydrures métalliques, l'oxyde de carbone.

$$2P + 3H_2O \xrightarrow{250} H_3P + H_3PO_3 \; ; \; P + 4H_2O \xrightarrow{Cu} H_3PO_4 + 5/2O_2$$

$$C + H_2O = CO + H_2 \; ; \; CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

L'action des métaux sur l'eau ressemble à l'action des métaux sur des acides. Un grand nombre de métaux attaquent l'eau, soit à froid ( alcalins), soit à chaud (Fe,Zn,Pb).

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2$$

$$Zn + 2H_2O \xrightarrow{\text{Pt mousse}} Zn(OH)_2 + H_2$$

$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{900^\circ} Fe_3O_4 + 4H_2$$

b) Ils fixent l'hydrogène et libèrent l'oxygène . Il s'agit des éléments plus électronégatifs que l'oxygène ($F_2$, $Cl_2$):

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HCl + O_2$$

L'eau apparaît ainsi soit comme oxydant, soit comme réducteur .

L'eau qui peut fournir des ions $H^+$ et $OH^-$ (amphiprotique) est susceptible de provoquer l'hydrolyse des sels et d'autres composés:

$$Na^+ + CH_3COO^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

$$NH_4^+ + Cl^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

$$Al_2S_3 + 6H^+ + 6OH^- \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

$$PCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HCl + H_3PO_3$$

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3 \text{, etc.}$$

Avec les oxydes peut donner des réactions d'addition ou joue le rôle d'oxydant.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$MnO + H_2O = MnO_2 + H_2$$

$$3UO_2 + 2H_2O = U_3O_8 + 2H_2$$

L'humidité joue un rôle considérable dans les réactions gazeuses La combinaison de l'CO et de l'$O_2$ sous l'influence d'une etincelle devient très difficile sans l'eau. L'$H_2$ et le $Cl_2$ ne se combinent

pas à la lumière tant que la pression partielle de la vapeur d'eau ne dépasse pas $10^{-7}$mm. La réaction "NO + $O_2$" est aussi catalysée par de l'eau, etc.

L'eau peut entrer dans la constitution de deux types de composés d'insertion suivant que la glace donne asile dans son réseau lacunaire à des molécules assez petites pour s'y loger ou que l'eau arrive à se placer dans les vides d'un reseau cristallin avec les forces de Van der Waals. Par exemple , pour le premier type se sont les hydrates des gaz ($Cl_2.6H_2O$, $Ar.5,75H_2O$) et pour le deuxième type, l'eau zéolitique.

Il y a des cas ou l'eau est simplement adsorbée par un produit , un gel, par exemple.

Si l'eau est fixée sur d'autres molécules, soit par des liaisons de coordinence permises par les deux doublets électroniques libres de la molécule $H_2O$ , soit par des liaisons électrostatiques du au moment dipolaire de $H_2O$ , il y a formation des hydrates définis. Dans ces hydrates les molécules d'eau jouent des rôles différents:

- l'eau de constitution -$Na_3[Sn(OH)_6]$
- l'eau de coordination -$FeSO_4.7H_2O$ ou $6H_2O$ sont liées au cation et une molécule d'$H_2O$ à l'anion;
- l'eau d'anion (dans les alums) $KAl(SO_4)_2.12H_2O$. De ces 12 molécules d'eau,6 sont de coordination, 4 de réseau (se sont des molécules qui occupent une certaine place ) et 2 molécules d'$H_2O$ sont d'anion.
- l'eau de réseau - $Nien_3\,Cl_2.3H_2O$
- l'eau zéolitique qui occupe n'importe quelle place dans le réseau.

## PEROXYDE D'HYDROGENE (EAU OXYGENEE)

## $H_2O_2$

L'eau oxygénée a été obtenue par Thénard (1818) par la réaction du $BaO_2$ et de l'$H_2SO_4$.

Préparation On la prépare soit par action de l'eau ou d'un acide sur un peroxyde, soit par voie électrolytique ou par le procédé d'oxydo-réduction des quinones:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$$

La préparation électrolytique de l'$H_2O_2$ se fait grâce à la formation intermédiaire de l'acide peroxosulfurique $H_2S_2O_8$ ou d'un persulfate. Les réactions qui y se produisent peuvent être schématisées ainsi :

$$H_2SO_4\ (50\%) \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \ ;$$

$$HSO_4^- \rightarrow HSO_4^{\cdot}\ \text{(à l'anode)}\ ;\ 2HSO_4^{\cdot} \rightarrow H_2S_2O_8$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4\ ;\ H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

Le procédé industriel pour préparer l'eau oxygénée est par oxydo-réduction des quinones (Walton et Filston- 1932).

$H_2O_2$ + éthyl 2 anthraquinone $\underset{O_2}{\overset{H_2}{\rightleftarrows}}$ éthyl 2 dihydroxy-anthraquinone

éthyl 2 anthraquinone    éthyl 2 dihydro- anthraquinone

Propriétés physiques. Pure, c'est un liquide incolore, viscose, bon solvant ionisant. Sa constante diélectrique est de 93,7 le pouvoir ionisant étant supérieur à celui de l'eau. Elle bout à 150°.

La structure de l'eau oxygénée a été longtemps discutée. La forme de la molécule est maintenant bien connue. (Figure 8).

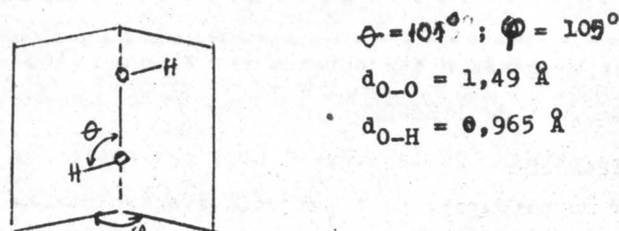



Figure 8 Structure moléculaire de $H_2O_2$

L'eau oxygénée est associée par liaisons hydrogène dans tous les états.

Propriétés chimiques . L'eau oxygénée est un composé très endothermique, instable. Elle peut se décomposer de deux manière:

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2O_2 \quad \Delta H = -21 \text{ Kcal}$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2 + O_2 \quad \Delta H = 31 \text{ Kcal}$$

C'est pour cela qu'elle joue le rôle d'oxydant aussi que de réducteur. À la température ordinaire l'$H_2O_2$ est dans un faux équilibre et les solutions concentrées explosent au choc ou par légère élévation de la température. Parfois la décomposition prend des allures explosives. On utilise donc seulement de l'eau oxygénée diluée. La décomposition est ralentie en présence d'un peu d'alcool ou d'acide phosphorique ou urique. D'autres corps accélerent la transformation, tels sont $MnO_2$, Pt, Ag, les bases, certains ferments, etc.

L'$H_2O_2$ fonctionne comme agent oxydant et particulièrement bien en solutions alcalines : métaux et non métaux sont transformés dans leurs oxydes, les sels au minimum en sels au maximum.

$$2Ag + H_2O_2 = Ag_2O + H_2O \; ; \quad Na + H_2O_2 = Na_2O_2 + H_2$$

$$2As + 5H_2O_2 = 2H_3AsO_4 + 2H_2O$$

Sauf Pt, tous les autres métaux et nonmétaux sont oxydés.

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$MnSO_4 + H_2O + 4NaOH = Na_2MnO_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

$$2HX + H_2O_2 = X_2 + 2H_2O \quad (X = \text{halogène})$$

L'eau oxygénée est susceptible de jouer le rôle de réducteur vis-à-vis de certains oxydants : $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $IO_3^-$, $IO_4^-$, $O_3$, $ClO^-$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, etc.

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2KOH + 2MnO_2 + 2H_2O + 3O_2$$

$$2KMnO_4 + H_2O_2 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$$

$$2K_3[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + 2KOH = 2K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2$$

L'eau oxygénée donne avec les sels, au même titre que l'eau, des composés d'addition tels que : $2Na_2CO_3.3H_2O_2$; $Na_2O_2.8H_2O_2$, etc.

L'eau oxygénée provoque, par action sur certains oxydes, sels, ... la formation des peroxy-composés :

$$SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_5$$

$$H_2O + P_2O_5 + 2H_2O_2 = 2H_3PO_5$$

O ← S(←O)(O–OH)(OH)

O ← P(O–OH)(OH)(OH)

Les oxydes de chrome, de titane, d'uranium forment en présence de l'eau oxygénée, des peroxocomposés fortement colorés. Ainsi l'$H_2O_2$ réagit soit avec l'anhydryde cromique($CrO_3$), soit avec le $K_2Cr_2O_7$ en présence d'un acide en les transformant en $CrO_5$, un peroxyde bleu qui se conserve en éther.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{ether} \underset{bleu}{2CrO_5} + K_2SO_4 + 5H_2O$$

Le $NH_4VO_3$ (méta vanadate d'ammonium) en milieu chlorhydrique donne avec l'$H_2O_2$ un peroxecomposé $VO(O_2)Cl$ rouge.

$$NH_4VO_3 + H_2O_2 + 2HCl = \underset{rouge}{VO(O_2)Cl} + NH_4Cl + 2H_2O$$

Les solutions incolores de sels de $Ti^{4+}$ dans l'$H_2SO_4$ deviennent jaune citron due à la formation de l"acide peroxytitanique.

$$Ti(SO_4)_2 + 4H_2O_2 = Ti(OOH)_4 + 2H_2SO_4$$

Usages de l'eau oxygénée - L'$H_2O_2$ est utilisée pour le blanchiment, comme source d'énergie, producteur de gaz, catalyseur de polymérisation, en synthèse chimique et dans les processus biologiques. On utilise l'$H_2O_2$ comme comburant à chaque fois que le combustion d'un combustible liquide (essence,fuel) doit avoir lieu en dehors de l'atmosphère, c'est à dire sous l'eau ou dans les espaces intersidéraux. L'$H_2O_2$ est aussi un agent propulseur à cause de sa décomposition violente en oxygène et vapeur d'eau (utilisée dans certains hélicopters , dans les sous-marins), pour alimentation des fusées, rockets et autres angins.

## LES OXYDES

En poids l'oxygène des oxydes possède dans la croûte terrestre une abondance de 49,4%. Les seuls autres éléments qui rapprochent de cette valeur sont le silicium (25%) et l'aluminium (7,5%).

En présence de l'oxygène, ces deux éléments forment des oxydes, qui sous forme d'argiles ou des roches, constituent les principaux composés de la surface terrestre.

Méthodes de préparation

- par synthèse directe : $4Li + O_2 = 2Li_2O$ ; $2Fe + 3/2O_2 = Fe_2O_3$

- par décomposition thermique des oxydes supérieurs ou des sels oxygénés : $4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$ ; $2PbO_2 = 2PbO + O_2$

$$V_2O_5 = 2VO_2 + 1/2O_2$$

$$Mn_2O_7 \xrightarrow{400^\circ} MnO_2 \xrightarrow{500^\circ} Mn_2O_3 \xrightarrow{1000^\circ} Mn_3O_4 \xrightarrow{1700^\circ} MnO$$

- réduction des oxydes supérieurs ou d'autres composés oxygénés:

$$TiO_2 + Ti = 2TiO \;;\; V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O, \text{ etc.}$$

- le grillage des sulfures ou oxydation des autres composés :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$ (réaction non catalysée)

$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$ (réaction catalysée)

- déshydratation des oxyacides : $6HNO_3 + P_2O_5 = 2H_3PO_4 + 3N_2O_5$ ou des hydroxydes : $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$

Classification des oxydes

Il y a deux schémas selon lesquels en classifie les oxydes : le premier basé sur des considérations structurales, et le deuxième, basé sur le caractère acide-base des oxydes dans l'eau.

La structure des oxydes dépend essentiellement du type de liaison entre l'oxygène et l'autre élément. On peut ainsi les répartir en : ioniques, covalent-ioniques et covalents.

Les oxydes covalents sont: polymérisés ou géants et covalents simples (Tableau 7).

Classification structurale des oxydes des éléments des groupes principaux,- Des oxydes ioniques tels MgO,CaO possèdent des stuctures simples ou les cations occupent des sites octaédriques

( structure NaCl).

Tableau 7. Classification structurale d'oxydes des éléments des groupes principaux

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C | N | O | F | |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| ioniques | | | | polymérisés | | covalents | |
| $M_2O$ | $MO$ | $M_2O$ | $MO$ | $M_2O_3$ | $MO_2$ | $M_2O$ | |
| $M_2O_2$ | $MO_2$ | $M_2O_3$ | $MO_2$ | $MO_2$ | $MO_3$ | $MO_2$ | $MO_2$ |
| $MO_2$ | | | | $M_2O_5$ | | $M_2O_5$ | $MO_3$ |
| | | | | | | $MO_3$ | |

Note: Peroxydes et superoxydes sont soulignés

$Al_2O_3$ ( corindon) cristallise toujours dans un réseau type NaCl où 2/3 des sites octaédriques sont occupés par l'$Al^{3+}$, les lacunes tétraédriques restent vides.

D'autre part, presque tous les oxydes des cations monovalents plus gros, ont la structure anti-fluorine, dans laquelle le cation n'a que quatre plus proches voisins, comme $Na_2O$, $K_2O$. $Cs_2O$ a une structure en couches.

Les points de fusion sont les plus bas pour les oxydes du I-er groupe et beaucoup plus élevés pour les oxydes du II-ème groupe, ainsi pour ceux du type $M_2O_3$. Ces changements peuvent être expliquer par l'apparition d'un caractère covalent dans la liaison E-O. Donc dans les oxydes covalent-ioniques (ceux de l'Al, Ga, In du type $M_2O_3$ et ceux du Pb, Sn du type $MO_2$) les liaisons ont un pourcentage d'ionicité et aussi un pourcentage de covalence.
Le transfert électronique est d'autant plus incomplet que l'élé-

ment est moins électronégatif et sa charge est plus élevée.
La faible solubilité de ces oxydes dans l'eau est expliquée par la présence de la covalence dans la liaison E-O.

Les oxydes du type $MO_2$ cristallisent dans un réseau type rutile déformé.

Les structures des oxydes de non métaux s'étendent depuis les réseaux tridimensionnells du $SiO_2$ jusqu'à des molécules simples gazeuses ($NO, SO_2, Cl_2O$). On observe tous les types intermédiaires de polymérisation , non seulement dans les états solides ou liquide , mais aussi à l'état gazeux. Les structures des oxydes les plus simples sont celles du chlore et des éléments de la deuxième période (C,N,F). Ici, les oxydes moléculaires sont presque tous des monomères à faibles points d'ébullition; $NO_2$ et $ClO_3$ sont des exceptions. Dans ces oxydes (sauf $F_2O$) il y a des liaisons $p_\pi - p_\pi$.

Parmi les éléments de la III-ème période, peu d'oxydes se comportent comme composés monomères, car les orbitales 3d permettent un nombre de coordination plus élevé. L'accroissement de la polarisabilité dans ces éléments plus lourds, accroît aussi les forçes de Van der Waals si bien que la volatilité des oxydes diminue considérablement de la I-è à la seconde période . L'effet de la polymérisation est de plus remarqué dans le groupe du silicium et celui de la polarisabilité dans le groupe des halogènes.
Parmi ces oxydes, seuls $Cl_2O$ et $Cl_2O_7$ sont monomères aux états solides et liquide; les autres $SO_3$, $P_2O_3$, $P_2O_5$, $As_2O_3$, $As_2O_5$ et surtout $SiO_2$ sont polymérisés en chaînes, en cycles ou en structures bi- ou tridimensionnelles.

Plusieurs oxydes de non-métaux écrits sous leur forme mono-

mère la plus simple, semblent être des molécules à électron célibataire comme : NO, $NO_2$, $ClO_2$, $ClO_3$, $BrO_2$, $BrO_3$ . Sauf NO et $ClO_2$ qui sont monomères à temperature ambiante et $NO_2$ et $ClO_3$ à température élevées , tous les autres oxydes se présentent comme polymérisés à température ambiante.

En comparant NO et $NO_2$ , aussi que $ClO_2$ et $ClO_3$, on constate que l'oxyde inférieur ne se polymérise pas de manière notable, alors que les oxydes supérieurs se dimérisent en $N_2O_4$ et $Cl_2O_6$. La répulsion entre doublets électroniques libres semblerait plus importante que la répulsion entre les atomes d'oxygène supplémentaires.

En résumé, les oxydes de non-métaux illustrent la variation générale des structures quand l'élément et l'oxygène ont des électronégativites de plus en plus différentes . L'allure de ces variations est la suivante :
petites molécules individuelles- polymères- réseau covalent géant- solides ioniques.

En ce qui concerne leur comportement acide-base, on constate que dans des solvants non-polaires, les oxydes ont des propriétés très voisines de celles de leurs états solide ou liquide. Mais en solution aqueuse, ils peuvent interagir avec l'eau pour donner des protons ou des ions hydroxyles ; Ils agissent ainsi comme acides et bases. D'après Lowry et Brönsted, un acide est une substance qui donne des ions $H^+$ au solvant, par exemple, qui forme $H_3O^+$ dans l'eau, et une base est une substance qui enlève des ions $H^+$ du solvant, donnant donc des ions $OH^-$ dans l'eau.

Les oxydes peuvent appartenir à l'une des daux catégorie extrèmes ; ceux qui dans l'eau ont des propriétés acides, comme

$SO_3$, $CO_2$, $Cl_2O$, etc., et ceux qui ont des propriétés basiques, comme $Na_2O$, CaO, BaO, etc.

Il existe aussi les amphotères, comme $Al_2O_3$, BeO, ZnO,etc,. Ceux-là sont capables soit de donner des protons à une solution :

$$ZnO + H_2O = ZnO_2^- + 2H^+$$

soit des ions hydroxyles : $ZnO + H_2O = Zn^{2+} + 2OH^-$

Une autre propriété utilisée pratiquement pour définir un oxyde amphotère est l'aptitude, s'il est insoluble, dans l'eau, à se dissoudre à la fois dans des solutions acides et basiques :

$$MO + 2H^+ = M^{2+} + H_2O \quad ou \quad MO + 2OH^- = MO_2^- + H_2O$$

Les oxydes des métaux de transition .- Les types d'oxydes qu'on forment ces métaux est très variés (Tableau 8) . Dans ce tableau, les oxydes entre paranthèses sont très instables. Ceux soulignés sont non stoechiometriques et souvent métalliques.

Tableau 8. Classification des oxydes des métaux de transition

| Sc<br>Y<br>Ln | Ti<br>Zr<br>Hf | V<br>Nb<br>Ta | Cr<br>Mo<br>W | Mn<br>Tc<br>Re | Fe<br>Ru<br>Os | Co<br>Rh<br>Ir | Ni<br>Pd<br>Pt | Cu<br>Ag<br>Au | Zn<br>Cd<br>Hg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (<u>MO</u>) | (<u>MO</u>) | (<u>MO</u>) | MO | <u>MO</u> | MO | MO | $M_2O$ | MO | |
| $M_2O_3$ | ($M_2O_3$) | $M_2O_3$ | $M_2O_3$ | $M_2O_3$ | $M_2O_3$ | $M_2O_3$ | ($M_2O_3$) | MO<br>($M_2O_3$) | | |
| | $MO_2$ | $MO_2$ | $MO_2$ | $MO_2$ | $MO_2$ | ($MO_2$) | ($MO_2$) | | | |
| | | $M_2O_5$ | $M_2O_5$ | $M_2O_5$ | | | | | | Oxydes "ioniques" et polymérisés |
| | | | $MO_3$ | $MO_3$ | | | | | | Petites molécules covalentes |
| | | | | $M_2O_7$ | $MO_4$ | | | | | |

Les oxydes des métaux de transition à faible valence, s'écartent des structures régulières, en partie à cause des effets

de champ de coordinats. Ces déformations dépendent non seulement du nombre d'électrons d, mais aussi de la valence et des positions dans le tableau périodique de l'élément intéressé.

Par exemple, $CrO_2$ et TiO ne sont pas déformés, contrairement à $MoO_2$ ; or tous ont deux électrons d.

Dans les oxydes des métaux de transition, vers la fin des séries, c'est la liaison covalente plus que les effets électrostatiques qui domine le nombre de coordination et la symetrie . Ainsi, ZnO a quatre voisins oxygènes en tetraèdre, tandis que HgO en a deux, linéaires. Les structures de CuO, PdO,PtO diffèrent par le fait que Cu a quatre proches voisins oxygènes dans un plan et deux autres plus éloignés, tandis que PtO et PdO possèdent uniquement les quatre proches voisins.

Au debut des séries de transition, l'effet de la covalence et les déformations dues aux champ de coordinats sont moins apparentes et des oxydes comme VO,TiO ont la structure NaCl. On observe dans leurs réseaux aussi des liaisons M-M, dans les trois directions. D'autre part de vue, ces oxydes peuvent être considérés comme des composés interstitiels, où l'oxygène serait enfermé dans les interstices du réseau métallique ; les atomes du métal forment un réseau cubique centré.

La diffraction des rayons X effectuée sur des réseaux d'oxydes de transition relève que certains d'entre eux sont non-stoechiometriques. Par exemple, les oxydes FeO,MnO,TiO, etc.,bien qu'ils possèdent le réseau du type NaCl , présentent un défaut du métal, tandis que $Cu_2O$, $Ag_2O$ sont déficients en oxygène; ils sont donc non stoechiometriques. Mais NiO, par exemple, peut être préparé de façon presque stoéchiométrique, étant un bon isolant,

vert pâle, mais on peut aussi le préparer à l'état d'oxyde noire ou gris qui est un semiconducteur moyen. Le changement de propriétée vient de la présence des differents états de valence du nickel (II et III) dans le même réseau. De même pour le FeO, $PtO_2$, CuO.

Les facteurs qui influencent la structure des oxydes à faible valence, se manifestent aussi dans les oxydes à haute valence. Pour ces oxydes la liaison M-M est la plus importante au début de trois séries, puis plus forte dans la seconde et troisième série, parce que les orbitales (n-1)d sont mieux exposées.

L'effet générale de l'augmentation de la valence se manifeste la long de la série dans le passage à des structures moléculaires : Par exemple,

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Oxyde | VO | $VO_3$ | $VO_2$ | $V_2O_5$ |
| Structure | NaCl | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ def. | $P_2O_5$ |

Mais à un examen approfondi, on constate que dans $VO_2$ chaque atome de vanadium est entouré par six atomes d'oxygène à une distance de 1,76Å, deux à 1,86Å et trois à 2,03Å . Ici donc le passage à covalence se manifeste non pas comme une diminution du nombre de coordination, mais comme une association plus etroite avec un atome particulier d'oxygène. L'unité $VO^+$ peut être considérée comme un cation vanadyle distinct. Il y a aussi des liaisons M-M.

Une augmentation suplémantaire de la valence jusqu'à $M_2O_5$ conduit pour le vanadium à une structure moléculaire simple, mais les structures de $Nb_2O_5$ et $Ta_2O_5$ manifestent deux types différents d'atomes du métal : l'un possède un arrangement de six oxygènes en octaèdres déformés, l'autre a deux oxygènes proches et cinq plus éloignés. On peut donc envisager dans ces structures des

cations $MO_2^+$ .

Les oxydes du groupe 6 comportent des changements structurales semblables à ceux du groupe 5 ; Exemple, $CrO_3$ comparé à $V_2O_5$ est un oxyde covalent avec une chaîne linéaire de tetraèdres reliés (Figure 9). La structure est celle des polymères de $SO_3$, mais avec des angles de liaison différents.

Figure 9. Structure de $CrO_3$

La structure de $MoO_3$ possède un réseau en couches, formé de d'octaèdres déformés $MoO_6$, tandis que $WO_3$ est constitué par un simple insertion d'ions $W^{6+}$ dans le réseau d'oxyde, qui est compact et tridimensionnel.

Les oxydes métalliques de très grande valence, $M_2O_7$ et $MO_4$ peuvent être considérés comme des oxydes moléculaires volatils simples.

Les peroxydes, les superoxydes et aussi les oxydes mixtes seront étudiés au cours des métaux.

## HYDROXYDES ET OXYACIDES

Les composés contenant un ou plusieurs groupements OH liés à l'atome d'un élément sont appelés des hydroxydes.

Le type de liaison E-OH dépend de la nature de l'élément et détermine la structure et les propriétés du composés.

Méthodes de préparation

- réaction des métaux fortement électropositifs avec l'eau :

$$Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2; \quad Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

- action des oxydes sur l'eau :

$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ ; $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$

- hydrolyse des halogenures, sulfures, amidures, etc. :

$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$ ; $SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$

$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$; $NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$, etc.

- par double échange :

$2NaOH + CuSO_4 = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$ ; $Nh_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl$

Structure et propriétés .- On peut diviser les hydroxydes des éléments des groupes principaux, ainsi que les oxydes, en trois classes : basiques, amphotères et oxyacides.

Les hydroxydes basiques sont formés par les métaux alcalins et alcalino-terreux (sauf Be). Les hydroxydes alcalins sont des composés cristallins, blancs, hygroscopiques, très solubles dans l'eau. Ils se volatilisent sans décomposition, excepté LiOH.

Le caractère basique augmente dans le groupe de haut en bas, ainsi que la solubilité. On explique cette variation par la diminution de l'énergie réticulaire due à l'augmentation de la distance interionique. Les hydroxydes des métaux du II$^{ème}$ groupe sont moins solubles, moins stables et donc moins basiques.

Ces hydroxydes sont transformés en oxydes par chauffage. Ils cristallisent dans des réseaux en couches.

Les hydroxydes amphotères sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans des acides et bases :

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{3H^+} Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} AlO_2^- + 2H^+ + 2H_2O$$

Ils se présentent sous forme des précipités gélatineux, amorphes.

Les non métaux forment avec les groupements OH des oxyacides.

Les oxyacides appelés aussi oxoacides (pour montrer qu'ils contiennent des groupements OH) peuvent être classer comme suit:

1.- oxyacides simples (ceux qui contiennent un atome de l'élément père) . Ce groupe est divisé en deux sous-groupes :

- des oxyacides qui ne contiennent que de groupes OH et O;
- des oxyacides où un groupe OH est remplacé par F,Cl, SH,$NH_2$;

2.- oxyacides en chaînes où deux ou plusieurs atomes de l'élément central sont liés ensemble;

3.- acides condensés, formés par élimination d'eau entre deux molécules d'acides simples .

Les oxyacides simples sont formés par les non métaux et aussi par les derniers éléments typiques (Sn,Sb,Se,Te).

Pour les non métaux, l'état d'oxydation le plus élevé correspond aux acides et sels en "iques" et "ates", sauf dans le groupe des halogènes où l'heptavalent est appelé peracide. Dans le groupe 16, l'état tetravalent correspond à l'acide "eux" et aux sels " "ites", tandis que l'état d'oxydation cinq donne l'acide "ique" et les sels "ates" pour les halogènes.

Dans le tables 9 sont présentées les structures des oxyacides simples. Les anions $XO_2^{m-}$ sont généralement triangulaire ($ClO_2^-$,$NO_2^-$). Les seuls ions plans de formule $XO_3^{m-}$ dérivent de non métaux de la deuxième période du tableau ($BO_3^{3-}$, $CO_3^{2-}$,$NO_3^-$) ou l'atome central a l'hybridation $sp^2$ et les liaisons doubles sont $p_\pi - p_\pi$ .
Les anions $ClO_3^-$ et $SO_3^{2-}$ ont une structure pyramidale à une hybridation $sp^3$ ou dans les doubles liaisons sont impliquées aussi les orbitales d. Dans la plupart des cas, les anions $XO_4^{m-}$ , quand l'élément central est dans sa valence de groupe ,sont invariablement tetraédriques.

Tableau 9. Structures de quelques anions oxyacides

| | | |
|---|---|---|
| $XO^{m-}$ | Linéaire | $ClO^-$, $O_2^{2-}$, $O_2^-$ |
| $XO_2^{m-}$ | Triangulaire | $NO_2^-$, $ClO_2^-$ |
| $XO_3^{m-}$ | Plane | $BO_3^{3-}$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$ |
| | Pyramidale | $ClO_3^-$, $SO_3^-$, $BrO_3^-$ |
| $XO_4^{m-}$ | Tetraèdrique | $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $ClO_4^-$, $SiO_4^{4-}$ |
| $XO_6^{m-}$ | Octaédrique | $Sn(OH)_6{}^{2-}$, $Te(OH)_6$, $IO(OH)_5$ |

Tous les oxyacides simples sont acides par ionisation des groupes OH qu'ils contiennent, mais cette ionisation dépend du nombre d'atomes d'oxygène attachés à l'atome central .Pour les oxyacides des éléments typiques, on peut être guidé par des règles de Pauling. Par exemple, si on formule l'acide $XO_p(OH)_q$ :

1. les constantes successives de dissociation sont dans le rapport $k_1/k_2 = k_2/k_3 = 10^5$;

2. quand p=0, l'acide est très faible, $k_1= 10^{-7}$; quand p=1, l'acide est faible, $k_1=10^{-2}$; quand p=2, l'acide est fort, $k_1=10^3$, $k_2=10^{-2}$; p=3, l'acide est très fort, $k_1=10^8$, $k_2=10^3$ (indépendant de la valeur de q).

Du deuxième type on peut citer les oxyacides $H_4B_2O_4$ (acide hypoborique), $H_2C_2O_4$ (acide oxalique), $H_2S_2O_6$(acide dithionique).

Les polymérisation par condensation impliquent la perte d'eau entre deux groupes hydroxyles : $2MOH \rightarrow M_2O + H_2O$ , mais on peut aussi obtenir des polymères grâce à un système de pont formé par des groupes OH,

$$M \begin{smallmatrix} O^{-H} \\ \\ O_{\setminus H} \end{smallmatrix} M$$

ou par des liaison hydrogène :

MOH....OM

Au moins 40 éléments donnent des espèces oxydées et polymé-

risées en solution aqueuse. En général, les espèces polymères ne s'obteinnent qu'avec des ions centraux dans un état de valence égal ou supérieur à trois; les exceptions les plus notables sont les cations divalents fortement polarisants de Be, Sn, (Hg), Pb(Cd).

Voila quelques exemples des oxyanions et hydroxydes cationiques polymérisés :

anions : $[B_3O_6]^{3-}$, $[Si_4O_6(OH)_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$;
hydroxydes: $[Be_3(OH)_3]^{3+}$, $[Pb(OH)_4]^{4+}$, $[Bi_6O_6]^{6+}$;

## LE SOUFRE

Le soufre, à cause de la facilité de son extraction, est connu et utilisé depuis la plus haute antiquité . Son nom grec a donné le prefixe "thio" pour certains de ses composés .

Le soufre se rencontre dans la nature à l'état libre et sous la forme de combinaisons, sulfures et sulfates.

Par ordre d'abondance, il vient le treizième, à peu près à égalité avec le phosphore.

Le soufre se trouve sous forme native (Sicile, Louisiane, Texas, etc), sous forme de sulfures (la pyrite $FeS_2$, la blende ZnS, la calcopyrite $CuFeS_2$, la galène PbS), de sulfates (anhydrite $CaSO_4$, gypse $CaSO_4.2H_2O$, la baryte $BaSO_4$, la célestine $SrSO_4$). Le soufre combiné de diverses manières se rencontre dans la houille d'où il passe dans ses produits de distillation ($H_2S$ et $CS_2$) et dans le coke. Il se rencontre dans le règne végétal et animal.

Extraction et raffinage du soufre La plus grande partie du soufre élémentaire est extrait des gisements où il se trouve à l'état natif. Cependant, on en retire aussi des sulfures et des sulfates, et on en récupère des quantités importantes dans les gaz combustibles.

Soufre natif - Jusqu'à la fin du XIX^e siècle la Sicile a fourni les 9/10 de la production mondiale de soufre. Les gisements, d'origine volcanique, se trouvent à des profondeurs qui ne depassent pas 300m. À cause du manque du combustible on en utilise le soufre. Deux dispositifs sont actuellement en usage. Celui des "calcaroni" et des "forni". Dans le premier cas, le minérai est entassé (2-3000t) dans un four ouvert en maçonnerie appelé calcaroni, puis enflamé. Une partie du soufre serve de combustible et le reste fondu, s'écoule à la partie inférieure du four. L'anhydride sulfureax se dégageait en quantité notable ce qui nuisait à la végétation. On recueillit environ 50-70% de soufre brut, le reste étant perdu. L'opération durait 2-3 mois. Actuellement, on utilise de préférence des fours Gill constitués par une série de cellules remplies de minérai. La premiere est chauffée au charbon et les gaz chauds qui en sortent servent à chauffer la cellule suivante, etc. On connait ce procédé aussi sous le nome des "forni".

Procédé Frash - Les puissants gisements de soufre trouvés en Louisiane et au Texas ont une origine sédimentaire. Ils comportent une couche de 60m d'épaisseur environ, faite d'un mélange de soufre et de calcaire et située à 180-400m de profondeur sous des sables qui en rendent l'expoitation par mine impossible.

L'extraction est réalisée par le procédé Frasch, qui consiste à fondre le soufre par de la vapeur surchauffée , amenée par une sonde et à le faire monter à la surface par de l'air comprimé. La température de la vapeur est d'environ 160°, et la dépense de chaleur est importante. (Figure 10). Le soufre remonté à la surface sous forme d'émulsion se solidifie lentement dans des bacs. La masse solidifié et ensuite attaquée à l'explosif ou par des moyens mécaniques.

<u>Figure 10</u> Extraction du soufre par le système Frashh

<u>Préparation du soufre à partir des sulfures et sulfates</u>.- Certains pays riches en pyrite en utilisent une partie pour en extraire du soufre. Ainsi en Norvège on produit le soufre par le procédé Orkla : on traite au four à cuve un mélange de pyrite, de quartz, de calcaire et de coke avec insufflation d'air à la base. Le mélange gazeux recueilli au sommet du four contient outre l'azote, de la vapeur de soufre et, en quantités plus faibles, $H_2S$, $SO_2$, COS,$CO_2$. Ce mélange passe sur un catalyseur à base de fer sur lequel $H_2S$ et $SO_2$ réagissent entre eux pour donner de l'eau et du soufre qui se condense dans une chaudière.

Les sulfures de calcium et de baryum peuvent constituer des intermédiaires pour l'obtention du soufre. Ils sont décomposés par les acides en donnant le sulfure d'hydrogène dont il est

aisé d'extraire le soufre. Cela s'est pratiqué dans le procédé Chance qui utilisait le sulfure de calcium résidu du procédé Leblanc. Le procédé Claus a à la base la réaction suivante :

$$H_2S + 1/2O_2 + 2N_2 = S + H_2O + 2N_2 + 53\ Kcal$$

Le catalyseur utilisé c'est de la bauxite.

Récupération du soufre des combustibles .- Les combustibles gazeux d'ou on peut récupérer le soufre sont : gaz de houille, gaz à l'eau, gaz naturel, gaz de raffineries, qui le contiennent principalement sous forme de $H_2S$. On procède presque toujours par voie sèche en oxydant $H_2S$ en présence d'air et d'eau au contact de catalyseurs solides, soit d'hydroxyde ferrique. Les réactions sont les suivantes :

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6H_2O + 46Kcal$$

$$2FeS + 3/2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2S + 133Kcal$$

La température doit rester inférieure à 50°C environ pour éviter la formation de $SO_2$.

La purification du soufre par affinage peut se réaliser soit par volatilisation des matières bitumineuses à une température de 120 à 130°, inférieure à la température d'inflammation à l'air qui est de 250°, soit par distillation à 450°C. En le condensant on obtient une poudre jaune clair qui est connue sous le nom de "fleur de soufre".

Propriétés physiques. - Le soufre solide existe sous deux variétés cristallines différentes , $S_\alpha$ et $S_\beta$ . $S_\alpha$ est stable jusqu'à 95,6°C. Il cristallise dans le système orthorombique sous forme des octaèdres jaunes transparents. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène, l'alcool et l'éther,

très soluble dans le sulfure de carbone, d'où on peut le cristalliser. À 95,6°C le $S_\alpha$ se transforme en $S_\beta$ avec absorption de chaleur. $S_\beta$ fond à 119°C et cristallise par refroidissement lent, en prismes du système monoclinique (soufre prismatique). Les cristaux se présentent en fines aiguilles transparentes. Par refroidissement au-dessous de 95,6°, $S_\beta$ redonne $S_\alpha$. Cette transformation réversible à une température donnée est appelée allotropie cristalline énantiotrope. Bien que la transformation $S_\alpha \leftrightarrows S_\beta$ soit réversible, il est possible en chauffant ou refroidissant rapidement, d'obtenir $S_\alpha$ ou $S_\beta$ en état de faux équilibre, hors de leur domaine de stabilité. La vitesse de transformation n'est, en effet, pas grande et des cristaux de $S_\beta$, ramenés à température ordinaire, ne se transforment en $S_\alpha$ qu'au bout de plusieurs jours, en gardant leur forme extérieure prismatique, mais en devenant opaques, par formation des petits crisatux orthorhombiques (phénomène dit de pseudomorphose). Si on chauffe rapidement $S_\alpha$, on peut dépasser le point de transformation sans rien se produire et à 112,8° on obtient la fondaison du $S_\alpha$.

L'étude aux rayons X montre que le soufre solide $\alpha$ et $\beta$, est constitué par un réseau cristallin moléculaire, chaque molécule ayant la formule $S_8$ et une structure octogonale (figure 11), les centres des 8 noyaux étant situés 4 à 4 dans deux plans parallèles.

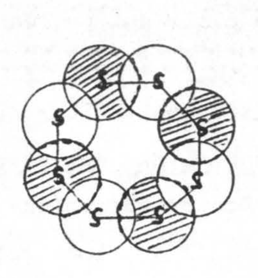


Figure 11. Structure moléculaire de $S_8$

La fonte du S est accompagnée d'une absorption de chaleur et d'une augmentation de volume. Le liquide obtenu est jaune clair, fluide. Ce liquide est

d'abord constitué des mêmes molécules cycliques $S_8$ que les variétés $\alpha$ et $\beta$ qui est appelé $S_\lambda$. Mais dès la température de fusion les anneaux $S_8$ s'ouvrent pour donner des molécules linéaires, variété que l'on appelle $S_\pi$. Les deux variétés restent en equilibre jusqu'à 160°C environ : $S_\lambda \rightleftarrows S_\pi - Q$ Kcal

C'est encore un phénomène d'allotropie, mais pas une cristalline où les deux variétés forment deux phases différentes. $S_\lambda$ et $\pi$ coexistent dans une seule phase liquide. C'est un phénomène d'allotropie dynamique.

Si l'on porte le soufre fondu à une température supérieure à 160° il devient tout à coup tellement visqueux que l'on peut, sans qu'il s'écoule retourner le récipient dans lequel on opère. Sa coloration passe au rouge foncé et l'on observe aussi d'autres variations brusques de ses propriétés physiques (densité, indice de réfraction, chaleur spécifique). Ce changement résulte d'une modification de structure confirmée par l'étude des spectres X. Les cycles du soufre se sont ouverts sous l'influence de la température, puis se sont unis bout à bout pour former un polymère.

Si du soufre fondu vers 160° est refroidi brusquement par coulée dans l'eau, se trouve maintenu, à la température ordinaire, l'état aquis à 160°. Ce soufre est mou, élastique. Une partie de lui se dissout dans $CS_2$ (c'est le S ), une autre partie est insoluble, c'est le soufre $S_\mu$ (chaîne $S_n$) . Le soufre $\mu$ présente des analogies avec le caoutchouc. Etiré au maximum, il donne un diagramme de fibres textiles, les éléments de chaînes s'étant orientés parallèlement à l'axe de traction. Ce soufre mou est paramagnétique puisque chaque soufre extrême a un électron célibataire .

Au-delà de 230°, le soufre visqueux est redevenu fluide à cause de la fragmentation des chaînes, la coloration diminue elle aussi. Le soufre bout à 444°C; quand la température augmente la molécule se simplifie en cycles $S_6$ vers 600°, $S_4$ vers 700° et en molécule $S_2$ à 800°; au-delà de 1800° il n'y a que soufre atomique.

Propriétés chimiques.- L'atome de soufre a six électrons sur la couche extérieure. Il peut donc completer cette couche, soit par aquisition de 2 électrons en formant $S^{2-}$, dont le diamètre est voisin de 1,7A°, soit par perte de 6 électrons, l'ion ainsi obtenu $S^{6+}$ ayant le diamètre de 0,3Å. Mais la grande polarisation produit par cet ion transforme la liaison en covalence même avec les éléments les plus électronégatifs. Les ions $S^{2-}$ ont tendance à s'unir en chaînes plus au moins longues qui, à leur tour, peuvent constituer des ions (c'est le cas des polysulfures alcalins et alcalino-terreux). Cette tendance à la formation de molécules en chaînes linéaires ou cycliques, dans l'élément lui-même ou dans ses composés, distingue le soufre de son homologue l'oxygène, où la molécule reste $O_2$.

Le soufre réagit à température modérée avec la plupart des éléments,la combinaison avec les métaux est souvent très exothermiques. Dans l'ensemble, le soufre fonctionne plutôt comme élément électropositif, donc réducteur. Ses principaux composés correspondant aux degrés d'oxydation -2 , +4 et +6.

Le soufre en ébullition ou des vapeurs de soufre réagit sur l'hydrogène , en formant $H_2S$ : $H_2 + S \xrightarrow{400^\circ} H_2S$

Action sur les éléments $O_2$, Se, Te.- Avec l'oxygène il y formation de $SO_2$. Le soufre est miscible en toutes proportions au Se et Te à l'état liquide en donnant des cristaux mixtes.

<u>Action sur le phosphore</u>.- On connaît plusieurs sulfures de phosphore : $P_4S_3$, $P_4S_5$. $P_4S_7$, $P_4S_{10}$. Ses sulfures sont préparés par l'action directe du soufre sur les diverses variétés de phosphore à différentes températures. L'arsenic forme $As_4S_4$ et $As_2S_5$.

<u>Action sur le carbone</u> .- La vapeur de soufre attaque même le diamant vers 1000° en formant $CS_2$.

<u>Action sur les corps composés</u> :

- sur l'eau : $3S + 2H_2O \xrightarrow{200^o} 2H_2S + SO_2$
- sur l'$H_2SO_4$ : $S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$
- sur $HNO_3$ : $3S + 4HNO_3 = 3SO_2 + 4NO + 2H_2O$
- sur HI : $S + 2HI = H_2S + I_2$
- sur NaOH : $6NaOH + nS = 2Na_2S_{(n-2)/2} + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$
- sur $NH_3$ liquide: $16NH_3 + 10S = S_4N_4 + 6(NH_4)_2S$

La structure de $S_4N_4$ est cyclique :

```
S — N == S
||       |
N        N
|        ||
S == N — S
```

- sur les oxydes métalliques :

$$2Na_2O + 3S = 2Na_2S + SO_2$$

$$4CaO + 4S = 3CaS + CaSO_4$$

$$3BaO_2 + S = BaSO_4 + 2BaO$$

Les autre oxydes des métaux lourds (Cd,Hg) réagissent d'une autre manière : $7S + 6HgO = 5HgS + SO_2 + HgSO_4$

$$4PbO + 4S = 3PbS + PbSO_4$$

- sur le méthane : $CH_4 + 4S \xrightarrow{600^o} CS_2 + 2H_2S$

## COMPOSES HYDROGÉNÉS DU SOUFRE

On connaît un sulfure d'hydrogène gazeux , $H_2S$ et plusieurs polysulfures d'hydrogène, $H_2S_n$.

Sulfure d'hydrogène (Hydrogène sulfuré) $H_2S$

L'hydrogène sulfuré été decouvert par Rouelle en 1773 qui l'appela "air puant". Scheele a déterminé sa composition et l'a nommé hydrogène sulfuré ou gaz sulfhydrique, et en soution, acide sulfhydrique.

On le trouve dans la nature dans certaines eaux minérales, dans les fumerolles volcaniques, dans le gaz naturel, dans les corps en putréfaction.

Préparation .- La vapeur de soufre se combine à l'hydrogène, la réaction étant très lente jusqu'au rouge. On peut le mettre en évidence en envoyant les gaz obtenus, dans une solution d'acétate de plomb. Lorsqu'elle devient rapide, elle est limitée par la dissociation : $H_2 + S(g) \rightleftharpoons H_2S(g) + 5$ kcal

La pierre ponce agit comme catalyseur et, vers 600°, la réaction peut être rendue sensiblement complète.

On prépare l'$H_2S$ plus facile par deplacement de ses sels par un acide fort. Certains sulfures ($Sb_2S_3$) se trouvent très purs dans la nature , mais on parle en général de sulfure de fer. Le sulfure naturel le plus connu, la pyrite $FeS_2$, est réduite au rouge avec de la limaiile de fer, en obtenant FeS. En agissant sur une solution d'acide chlorhydrique on obtient rapidement $H_2S$:

$$FeS_2 + Fe = 2FeS \; ; \; FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

Lorsqu'on désire obtenir le gaz pur, il est préférable de

partir de $Sb_2S_3$ (stibite naturel) qui n'est attaquée qu'à chaud par HCl. D'autres sulfures sont décomposés par l'eau froide, même en milieu neutre. Par exemple, $Al_2S_3$:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S + 2Al(OH)_3$$

On peut obtenir aussi l'$H_2S$ par les réactions suivantes :

$$CH_4 + 4S \xrightarrow{600^o} CS_2 + 2H_2S$$

$$2H_2O_2 + 2S + 2C == 2CO + 2H_2S$$

$$2PH_3 + 6S == 3H_2S + P_2S_3$$

Propriétés physiques .- C'est un gaz incolore, toxique, à odeur nauséabonde. Plus lourde que l'air, assez soluble dans l'eau (Un litre d'eau dissout 4,6 l de gaz à 0°C). Le sulfure d'hydrogène se liquéfie facilement (Eb = -61°C). On le solidifie par l'air liquide (F = 85°). A l'état liquide $H_2S$ est incolore et fluide comme l'eau. Il est légèrement ionisant, beaucoup moins que l'eau. Il possède la propriété de dissoudre l'iode sans réagir sur lui.(différence avec la solution aqueuse).

Propriétés chimiques.- Il faut faire une distinction entre les propriétés du gaz et celles de la solution aqueuse.

Le gaz étant facilement dissociable, se comporte à chaud comme un mélange d'hydrogène et de soufre. Il est donc réducteur. Il brûle dans une atmosphère de fluor ou à l'air et peut donner des mélanges détonants avec l'oxygène :

$$H_2S + 3F_2 = 2HF + SF_4$$

$$H_2S + 1/2O_2 = H_2O + S$$ (quantité insuffisante d'$O_2$)

$$H_2S + 3/2O_2 = H_2O + SO_2$$ ( en présence d'une etincelle

Avec les autres halogènes il y a les réactions suivantes :

$$H_2S + Cl_2 = 2HCl + S$$ (ou $S + Cl_2 = SCl_2$)

Avec l'iode la réaction n'a pas lieu.

Il est réducteur aussi que sulfurant vis-à -vis des oxydes métalliques : $Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 3H_2O$
Il arrive que la réaction soit réversible ($Al_2S_3$).

On a de même une violente réaction entre $H_2S$ gazeux et l'acide nitrique fumant, le dioxyde de chlore ou $PbO_2$.

$$3H_2S + 2HNO_3 = 2NO + 3S + 4H_2O \text{ (ou jusqu'à } H_2SO_4)$$

$$5H_2S + 2ClO_2 = 2HCl + 5S + 4H_2O$$

$$PbO_2 + H_2S = PbO + S + H_2O \text{ ( le briquet du chimiste)}$$

En solution aqueuse, le sulfure d'hydrogène manifeste les mêmes propriétés réductrices qu'à l'état gazeux. La solution est oxydable lentement par l'air avec précipitation de soufre, (beaucoup plus rapidement par les halogènes (l'iode réagit quantitativement), l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide sulfurique, etc.

$$HNO_2 + 2H_2S \text{ ([illegible])} = NH_2OH + 2S + H_2O$$

$$HNO_2 + 3H_2S = NH_3 + 3S + 2H_2O \text{ (} H_2S \text{ éxces)}$$

$$H_2S + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + 4H_2O$$

La solution de $H_2S$ se comporte comme un acide très faible, dont la néutralisation a lieu en deux stades avec formation successive d'un sel acide et d'un sel neutre:

$$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O \text{ ; } NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

Action sur les métaux $H_2S$ attaque presque tous les métaux dans des diverses conditions : les métaux alcalins à froid, le cuivre aussi. À 550° il réagit quantitativ en formant $Cu_2S$.
L'$H_2S$ transforme presque tous les sels métalliques en sulfures:

$$2CuCl + H_2S = Cu_2S + 2HCl$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

$$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4 \text{ , etc.}$$

## Les sulfanes $H_2S_n$ et les sulfanes substitués

Les composés de formule $H_2S_n$ ( où n peut atteindre 30) sont préparés par les méthodes suivantes :

- par action d'un acide sur les polysulfures alcalins ;
- par réduction cathodique d'une solution aqueuse de $SO_2$

$nSO_2 + (4n+2)H^+ + (4n+2)e \rightarrow H_2S_n + 2n\ H_2O$;

- par réaction d'un sulfane $H_2S_n$ sur un chlorure de soufre :

$$2H_2S_n + S_xCl_2 \rightarrow H_2S_{n+x} + 2HCl$$

Les spectres Raman ont montré que ces composés ont le même spectre de vibration que les alcanes à chaînes droite (n-paraffines). Chaque soufre de chaîne a deux voisins à courte distance les angles SSS sont peu supérieurs à $90^o$. Par analogie avec les alcanes on les a donné le nom de sulfanes .

Les premiers termes sont gazeux , les suivants sont liquides puis solides. Ils sont séparés par distillation fractionnée. Les propriétés physiques telles que volume moléculaire, réfraction moléculaire sont additives : chaque soufre de chaîne est caractérisé par une certaine valeur différente de celle du soufre terminal. Leur stabilité décroît quand n croît.

Au point de vue chimique, ce sont des diacides faibles et présentent des propriétés reductrices.

Sulfanes substitués Les hydrogènes terminaux des sulfanes peuvent être remplacés par des éléments ou des groupements:

- sulfanes alcalins du type $M^IHS_n$ et $M^I_2S_n$ où M = Na,K,Rb,Cs,$NH_4$, n prend des valeurs jusqu'à 6. Se préparent par action du soufre sur un sulfure alcalin. Ils présentent les mêmes chaînes covalents que les sulfanes, ont des caractéristiques physiques jouissant des

propriétés additives, sont fortement hydrolysés en solution, réagissent avec les acides pour donner des sulfanes ou du soufre et hydrogène sulfuré.

- sulfanes halogénés proviennent par substitution de l'hydrogène des sulfanes par un halogène. Sont du type $X_2S_n$.
- alkyl- et arylsulfanes- Le groupement qui remplace l'hydrogène peut être un radical carboné: ce sont les sulfures organiques $R_2S_n$ et $Ar_2S_n$- n étant en général petit.
- sulfanes sulfonés.- On peut remplacer un ou deux atomes d'hydrogène de $H_2S_n$ per un groupement $-SO_3H$ en obtenant des sulfanes monosulfonés H-S ....S-$SO_3H$ , ou des sulfames disulfonés qui peuvent être du type $HO_3S$-S .... S-$SO_3H$ .

Ces sulfanes disulfonés sont les acides thioniques qui, sont des acides assez forts.

## LES SULFURES

Les oxydes et les sulfures, même s'ils ont des compositions identiques, ont souvent des structures différentes, celles des sulfures étant plus complexes.

En général, la liaison E-S d'un atome de soufre avec un élément donné a un caractère plus covalent que la liaison E-O correspondante. Les seuls sulfures qu'on puisse dire avec quelque certitude qu'ils sont ioniques sont les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux (dont les ions positifs n'ont que des charges faibles) aussi que certains métaux de transition dans leurs états inférieurs de valence.

Les sulfures ont généralement un caractère semi-métalique plus accusé que les oxydes. Ils ont un éclat plus métallique; ils

sont souvent semi-conducteurs (PbS); leur composition les rapproche de alliages.

Le tableau 10 contient les principales structures qu'on adoptent les sulfures métalliques.

Tableau 10. Structures cristallines de quelques sulfures

| Type de structure | Coordination | Structure | Exemples |
|---|---|---|---|
| Tridimensionnelle (indéfinie) | 4:8 | Antifluorine | $Li_2S, Na_2S, K_2S$ |
| | 6:6 | Chlorure de sodium | MgS, CaS, MnS, PbS EuS, PuS |
| | 6:6 | Arseniure de Ni | FeS, VS |
| | 6:6 | Pyrites | $FeS_2, OsS_2$ |
| | 4:4 | Blende | BeS, ZnS, CdS, HgS |
| | | Würtzite | ZnS, CdS, MnS |
| En couches | 6:3 | Iodure de Cd | $TiS_2, ZrS_2, SnS_2$ |
| | 6:3 | Sulfure de Mo | $MoS_2$ |
| En chaînes | " | " | $Sb_2S_3, SiS_2$ |
| Moléculaire | | | $H_2S, CS_2, N_4S_4$ |

On voit que les structures de sulfures ioniques sont d'ordinaire analogues aux structures classiques: antifluorine, NaCl, tandis que ceux de métaux de transition sont plus variés.

La structure de la pyrite ($FeS_2$) est formée elle aussi d'unités $S_2^{2-}$ et de cations $M^{2+}$, en quoi elle se rapproche d'un arrangement compact NaCl.

Les sulfures des groupes 11 et 12 sont stoéchiométriques. À partir du groupe 3 jusqu'à la fin des séries de transition, les formules sont imprécises. Ainsi $Sc_2S_3$ a une structure NaCl avec défauts; le caractère des composés du titane varie d'une structure

alliage (soufre dans Ti métal), en passant par un solide interstitiel de structure WC, encore métallique, jusqu'à des composés de type salin croissant; avec des structures NiAs et $CdI_2$.

Les sulfures des non-métaux et des métaux sont plus coloriés que les oxydes. Sauf ceux des métaux du I-er et du II-ème groupes principaux, ainsi que ceux de bore et d'aluminium qui sont incolores, les autres sont fortement colorés. La couleur n'est pas due aux transitions internes des électrons d ou f, car on sait que les bandes d'absorption sont larges et intenses. Un bon exemple est fourni par les sulfures de lanthanides qui ont des couleurs foncées, allant du jaune-rouge au noir, selon la stoechiométrie. Les autres sulfures des séries de transition sont noirs, sauf celui du Mn(II). En revanche, dans les sulfures des derniers métaux de transition la couleur varie de l'incolore (Zn), au jaune foncé (Cd) jusqu'au noir (Hg). Pour les éléments des groupes 13 (Ga,In,Tl) jusqu'au groupe des halogènes les couleurs sont aussi très différentes, ces couleurs étant utilisées en chimie analitique pour identifier les cations.

Excepté les sulfures alcalins, tous les autres sont soit insolubles dans l'eau , soit sont décomposés. Ainsi, les sulfures terreux au contact de l'eau subissent une hydrolyse pratiquement complète et irreversible à cause de l'insolubilité de l'hydroxyde, tandis que $Al_2S_3$ n'existe même pas, à cause d'une hydrolyse totale.

$$Al_2S_3 + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Les sulfures des métaux alcalins donnent avec le soufre des polysulfures $Na_2S_{2-5}$, leur couleur s'intensifie avec n.

Ils s'unissent aussi aux sulfures de certains métalloïdes pour donner des thiosels. Les mieux connus parmi ceux-ci dérivent

des sulfures d'arsenic ($As_2S_3$, $As_2S_5$), d'antimoine ($Sb_2S_3$,$Sb_2S_5$) et d'etain ($SnS_2$); ils sont désignés sous le nom des thiosels ou thioanhydrides:

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

Un certain nombre de sulfures s'oxydent à l'air et si la température est suffisante, ils s'inflamment , en donnant de l'anhydride sulfureux et l'oxyde métallique:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

C'est le grillage des sulfures.

Obtention des sulfures.- L'$H_2S$ étant un acide dibasique on peut donner deux types de sulfures: neutres et acides.
Les sulfures neutres peuvent être obtenus par synthèse directe: FeS,ZnS,CuS,etc.
- par néutralisation des bases avec l'$H_2S$ :

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O \; ; \; NaHS + NaOH = Na_2S + H_2O$$

- par réactions des oxydes et du soufre à chaud:

$$2CaO + 3S = 2CaS + SO_2$$

- par réduction des sulfates :

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

- mais la méthode la plus utilisée c'est celle par précipitation des sulfures de sels solubles par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure d'ammonium :

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

$$NiCl_2 + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4Cl$$

Il y a donc des sulfures qui précipitent en milieu alcalins (ceux de Ni, Co, Mn, Fe, Zn), et d'autres qui précipitent en milieu acides (As,Sb,Sn,Bi,Cu,Hg). (Voir des détails en Chimie analitique)

## COMPOSES OXYGENES DU SOUFRE

Le soufre possède un grand nombre de dérivés oxygénés (oxydes et acides). Ce nombre est accru par la possibilité qu'a un atome de soufre de remplacer dans une molécule un atome d'oxygène, conduisant ainsi à un thiocomposé. En outre, la tendance des atomes de soufre à se lier entre eux, conduit à de nouveaux dérivés. Il convient donc, pour les étudier systématiquement, de les séparer en deux groupes: composés fondamentaux qui contiennent au plus deux atomes de soufre qui joue le même rôle et donc ont le même degré d'oxydation et les thiocomposés et les composés polysulfurés où les atomes de soufre jouent des rôles différents, de sorte que le degré d'oxydation global est souvent un nombre fractionnaire. Les tableau 11 et 12 présentent ces composés.

Tableau 11. Composés oxygénés fondamentaux du soufre

| Degré d'oxydation du soufre | Oxydes | Acides | Sels |
|---|---|---|---|
| +1 | $S_2O$ hemioxyde de soufre | - | - |
| +2 | SO monooxyde de soufre | $H_2SO_2$ ac.sulfoxylique | $NaHSO_2$ sulfoxylate |
| +3 | $S_2O_3$ sesquioxyde de soufre | $H_2S_2O_4$ ac.hydrosulfureux | $Na_2S_2O_4$ hydrosulfites ou dithionites |
| +4 | $SO_2$ dioxyde de S | $H_2SO_3$ ac, sulfureux | $Na_2SO_3$ sulfites |
| +5 | | $H_2S_2O_6$ ac.dithionique | $Na_2S_2O_6$ dithionatess |

suite du tableau 11

| | | | |
|---|---|---|---|
| +6 | $SO_3$ trioxyde de S | $H_2SO_4$ ac.sulfurique | $Na_2SO_4$ sulfates |
| | | $H_2S_2O_7$ ac. pyro- ou disulfurique | $Na_2S_2O_7$ pyrosulfates |
| +7 | $S_2O_7$ hemiheptaoxyde de soufre | | |

* Outre les noms donnés aux composés dans le tableau il y en a d'autres qu'on les utilisera sur la place.

Tableau 12. Composés dérivés de ceux fondamentaux

| Composés fondamentaux | Composés dérivés | |
|---|---|---|
| $H_2SO_3$ | $H_2S_2O_2$ acide thiosulfureux connu seulement par des dérivés organiques | |
| $H_2SO_4$ | $H_2S_2O_3$ acide thiosulfurique | — thiosulfates |
| $H_2S_2O_7$ | $H_2S_3O_6$ ac. thiodisulfurique ou trithionique | — trithionates |
| | $H_2S_4O_6$ ac. tetrathionique | tetrathionates |
| | $H_2S_5O_6$ ac. pentathionique | — pentathionates |
| | $H_2S_6O_6$ ac. hexathionique | — hexathionates |
| | $H_2S_nO_6$ ac. thioniques supérieurs connus en solution ou anhydre, dans l'éther | |

<u>$S_2O$ - Hemioxyde de soufre</u>.- On l'obtient sous la forme d'un solide jaune -orange, en refroidissant les produits de la combustion du soufre et de l'oxygène à $-70^o$, puis en évaporant à $-30^o$ dans un courant d'hydrogène sec lorsqu'il se forme $SO_2$ et comme résidu $S_2O$ . $3S_2O_2 \rightarrow 2S_2O + 2SO_2$

Se décompose à partir de $25^o$, en formant du soufre et du $SO_2$:

$$2S_2O — 3S + SO_2$$

Avec de l'eau il y a formation de deux acides:

$$S_2O + 2H_2O = H_2S + H_2SO_3$$

La solution de $S_2O$ dans $CCl_4$ réagit avec NaOH (2N):

$$S_2O + 4NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + 2H_2O$$

Présente des propriétés oxydantes :

$$S_2O + 6HI = 2H_2S + 3I_2 + H_2O$$

$$S_2O + H_2O_2 = S + H_2O + O_2$$

<u>SO - Monooxyde de soufre</u>.- SO peut être obtenu d'une manière générale par la réaction du chlorure de thionyle sur les métaux dont les chlorures sont plus stables que les oxydes:

$$SOCl_2 + 2M = 2MCl + SO \quad (M = Na, Ag, Sb, Sn)$$

En oxydant aussi $H_2S$ à faible pression (100 mm Hg) et à $270^oC$ ,on obtient SO : $H_2S + O_2 = SO + H_2O$

C'est un gaz instable :

$$2SO \rightleftharpoons S + SO_2 \quad \text{ou} \quad 2SO \rightleftharpoons 2S + O_2 \quad (t > 700^oC)$$

On peut le conserver plusieurs jours dans des récipients sec, en quartz, sous pression réduite ou dans un gaz inactif.

SO a une action énergique sur les métaux (Fe,Cu,Hg) en formant des sulfures, sur les halogènes en formant des halogénures de thionyle ($SOX_2$), sur les hydroxydes alcalins :

$$4SO + 6KOH = K_2S + K_2SO_3 + K_2S_2O_4 + 3H_2O$$

Présente des propriétés oxydantes:

$$SO + H_2S \Rightarrow 2S + H_2O \text{ (catalysée par } Ag_2S)$$

aussi des propriétés réductrices :

$$3SO + N_2O_3 = 3SO_2 + N_2$$

$H_2SO_2$- acide dioxosulfurique(II) ou acide sulfoxylique

L'acide n'est connu qu'en solution aqueuse. Les sels de cet acide peuvent être obtenus par dismutation des dithionites, suivant les réactions :

$$Co(CH_3COO)_2 + Na_2S_2O_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2SO_3 + CoS_2O_4 + 2NaCH_3COO + H_2O$$

En acidifiant le liquide ammoniacal par du gaz carbonique, on obtient un précipité brun qui a la composition et le pouvoir réducteur d'un sulfoxylate:

$$CoS_2O_4 + 2NH_4OH = CoSO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O$$

Cette dismutation de l'acide hydrosulfureux en acide sulfoxylique et sulfureux peut être mise en évidence quand on stabilise ces deux acides en les engageant en milieu aqueux dans un produit de condensation aldéhydique qui fournit un mélange de deux sels la Rongalite, utilisée industriellement pour obtenir une teinture des leucodérivés :

$$\underset{\substack{CH_2O \quad CH_2O \\ H-OH}}{(O \leftarrow)_2 S(ONa)-S-ONa} \rightarrow CH_2(OH)(SO_3Na) + CH_2(OH)(SO_2Na)$$

Les formules proposées: $S(OH)_2$

$(O \leftarrow)_2 S H_2$

$S_2O_3$- sesquioxyde de soufre.- On mélange du soufre bien purifié réduit en poudre fine à de l'anhydride sulfurique liquide.

On observe peu après un vive réaction avec émission de fumées blanches. Un liquide bleu surnage, quel'on décante; le résidu solide est pulvérisé dans le gaz carbonique sec et on le chauffe sous vide à 30-40°. Le corps obtenu forme une masse cristalline bleu -verte hygroscopique $(S_2O_3)_n$. Il se décompose à la température pas si élevée en : $S_2O_3 \rightarrow S + SO_3$ ou $SO_2 + SO$

$\underline{H_2S_2O_4}$- <u>acide tetraoxodisulfurique (III) ou acide hydrosulfureux ou acide dithioneux</u> .- L'acide libre n'est pas connu. L'hydrosulfite de sodium, $Na_2S_2O_4$, est un produit industriel, en raison de son pouvoir réducteur énergique. On fait réagir directement le NaH et le gaz sulfureux en présence de traces d'eau :

$$2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$$

ou de la poudre de zins, à froid, avec une solution concentrée de $NaHSO_3$ et $SO_2$ à pH 4-5 :

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$$

ou $$2Na(\text{amalgamé}) + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + 2NaOH$$

Le zinc et le dioxyde de soufre donne en alcool absolu $ZnS_2O_4$. En réduisant par voie électrolitique les solutions de sulfites dans certaines conditions :

$$2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$$

On a proposé pour l'anion $S_2O_4^{2-}$ deux structures :

une symétrique : $\left[\begin{matrix} O \nwarrow \\ O \swarrow \end{matrix} S-S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}\right]^{2-}$ ou assymetrique $\left[\begin{matrix} O \nearrow \\ O \diagup \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown S-O \end{matrix}\right]^{2-}$

Les dithionites se décomposent de plusieures manières suivant les conditions :

$$2Na_2S_2O_4 \xrightarrow[\text{à l'air}]{109^\circ} Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + SO_2$$

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O_2 = NaHSO_3 + NaHSO_4$$

$$2Na_2S_2O_4 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3 \quad \text{(en absence de l'}O_2\text{)}$$

$$2Na_2S_2O_4 + O_2 \longrightarrow 2Na_2S_2O_5$$

Les solutions de dithionites présentent des propriétés réductrices vis-à-vis des oxydants comme $KMnO_4$, $MnO_2$, halogènes.

$$5Na_2S_2O_4 + 4KMnO_4 + 12HCl = 5Na_2S_2O_6 + 4KCl + 4MnCl_2 + 6H_2O$$

$$Na_2S_2O_4 + 2Cl_2 \; 4NaOH = 4NaCl + Na_2S_2O_6 + 2H_2O$$

On les reconnaît par la réaction avec l'ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ :

$$S_2O_4^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O = 2SO_3^{2-} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H^+$$

$SO_2$ - Dioxyde de soufre (anhydride sulfureux).- On le prépare par réduction à chaud de l'acide sulfurique concentré par divers réducteurs tels Hg, Cu, S, C, ou par la décomposition d'un sulfite par l'acide sulfurique :

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

La presque totalité du gaz sulfureux produit est destinée à la fabrication de l'$H_2SO_4$ . Une source importante sont les sulfures : $FeS_2$, FeS, ZnS. Par leur grillage on obtient l'anhydride sulfureux :

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

On utilise aussi un peu partout dans le monde la combustion directe du soufre.

Propriétés physiques .- Le $SO_2$ est un gaz incolore, à odeur souffocante, très soluble dans l'eau. La molécule a une forme triangulaire semblable à celle de l'ozone où la distance S-O est de 1,43Å et l'angle des deux valences 121°.

Propriétés chimiques.- On peut classer les réactions du $SO_2$ en trois groupes : 1. C'est un anhydride d'acide faible, peu stable,

l'acide sulfureux.

2. Il se comporte le plus souvent, à l'état gazeux ou en solution comme un réducteur; 3. Exceptionnellement, il agit comme oxydant.

$SO_2$ est transformé dans une réaction ou il est réducteur soit en $SO_3$ , soit en $H_2SO_4$.

Avec l'oxygène : $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ (r. catalysée par $V_2O_5$)

Avec les halogènes : $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$

Avec le NO : $2SO_2 + 2NO = 2SO_3 + N_2$

Avec $KMnO_4$ : $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

$SO_2$ peut être réduit par l'$H_2$ à 250° en présence d'un catalyseur:

$SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$ ; $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

$SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S$ ; $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$

Le $SO_2$ forme avec des composés non saturés des résines polysulfoniques à partir desquelles on peut obtenir des résines thermoplastiques.

Propriétés acides. Acide sulfureux. Sulfites .- La solution aqueuse de $SO_2$ se comporte comme celle d'un acide faible, instable l'acide sulfureux, qui existe en équilibre avec $SO_2$ dissous:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

La proportion de molécules $H_2SO_3$ est très faible et il n'est pas possible de concentrer la solution sans décomposition. La dissociation de l'acide conduit aux ions hydrogénosulfites $HSO_3^-$ et sulfites $SO_3^{2-}$ suivant :

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \quad pK_1 = 1,8$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \quad pK_2 = 5,3$$

La première acidité est donc assez forte.

La première acidité est donc assez forte.

Les solutions acides sont instables: $4H_2SO_3 \rightarrow H_2S + 3H_2SO_4$

L'acide sulfureux a les mêmes propriétés réductrices que le $SO_2$ gazeux. On réduit le chlorate de potassium, les halogènes, les permanganates, etc:

$$KClO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = KCl + 3H_2SO_4$$

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

On voit donc que le $SO_2$ est un réducteur énergique , surtout en présence d'eau, car les réactions entre ions sont toujours plus rapides que celles entre corps non ionisés.

Les sulfites sont, en général, soluble dans l'eau ainsi que les hydrogénosulfites. On peut citer des sels neutres : $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, $K_2SO_3$; $Ag_2SO_3$ peu soluble; $CaSO_3$ beaucoup moins soluble que l'hydrogénosulfite correspondant et $BaSo_3$ très peu soluble dans l'eau mais soluble dans HCl. Les hydrogénosulfites sont peu stables et beaucoup d'entre eux ne cristallisent pas. Alors que $KHSO_3$ peut s'obtenir en cristaux, on ne parvient pas à faire cristalliser le sel de sodium qui est rendu en solution concentrée. Si on l'évapore dans une atmosphère de gaz $SO_2$, on obtient des cristaux anhydres de di- ou pyrosulfite ( ou métabisulfite) résultant de sa déshydratation :

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O$$

Le disulfite, chauffé à sec, se décompose en redonnant le sulfite neutre :

$$Na_2S_2O_5 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2$$

Le sulfite neutre lui-même se dismute vers 400° en sulfate et sulfure :

$$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

Les sulfites présentent comme le $SO_2$ des propriétés réductrices .

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

La méthode industrielle pour préparer l'hydrogénosulfite de calcium est la suivante :

$$CaCO_3 + 2SO_2 + H_2O = Ca(HSO_3)_2 + CO_2$$

et à partir de $Na_2CO_3$, dans le cas d'hydrogénosulfite de sodium.

<u>Structure de l'acide sulfureux</u> .- On a proposé deux formules dévelopées pour l'acide $H_2SO_3$, l'une symétrique (I), l'autre dysymétrique (II) et renfermant le groupement $SO_3H$ caractéristique des acides sulfoniques . On connaît de fait plusieurs dérivés alcoylés de la deuxième forme, par exemple l'acide étyl sulfonique, $C_2H_5SO_3H$.

$$O \leftarrow S \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad \rightleftharpoons \quad \begin{matrix} O \nwarrow \\ O \swarrow \end{matrix} S \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix}$$

(I) (II)

A la formule symétrique, on peut faire correspondre, en remplaçant les hydroxyles par un halogène, des halogénures d'acide $SOX_2$, halogénures de thyonile.

<u>$H_2S_2O_6$ - Acide dithionique ou hexaoxodisulfurique</u> .- L'acide n'est connu qu'en solution aqueuse. On peut le liberer de ses sels par l'action de l'$H_2SO_4$:

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 = H_2S_2O_6 + BaSO_4$$

Si on fait passer un courant de gaz sulfureux dans l'eau glacée contenant un suspension de $MnO_2$ on obtient $MnS_2O_6$ que l'on peut transformer en $BaS_2O_6$ :

$$SO_2 + MnO_2 = MnSO_4; \; MnO_2 + 2H_2SO_3 = MnS_2O_6 + 2H_2O$$

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

ou en agissant avec $SO_2$ sur un suspension de $Fe_2O_3.xH_2O$, on obtient $FeS_2O_6$: $SO_2 + Fe_2O_3.xH_2O = Fe_2(SO_3)_3$

$$Fe_2(SO_3)_2 \rightarrow FeSO_3 + FeS_2O_6$$

C'est un acide bibasique, instable.

$$H_2S_2O_6 + H_2O + 1/2O_2 = 2H_2SO_4$$

La structure proposés pour l'anion est symétrique .

$$\left[\begin{matrix} O \searrow & & \swarrow O \\ O \leftarrow S & - & S \rightarrow O \\ O \swarrow & & \searrow O \end{matrix}\right]^{2-}$$

Les dithionates sont assez difficilement oxydables en milieu neutre et à froid. En milieu acide et à la température élevée deviennent oxydants.

$$H_2S_2O_6 + 2H_2O + I_2 = 2HI + 2H_2SO_4$$

$$5Na_2S_2O_6 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$3Na_2S_2O_6 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3Na_2SO_4 + 2NO + 3H_2SO_4$$

Vis-à-vis de certains éléments jouent le rôle d'oxydants:

$$5H_2S_2O_6 + 2P = 2H_3PO_4 + 10SO_2 + 2H_2O$$

$SO_3$- Anhydride sulfurique ou trioxyde de soufre.- L'industrie prépare $SO_3$ par le procédé de contact, c'est à dire l'oxydation de l'anhydride sulfureux provenu par le grillage des sulfures, par l'$O_2$ en présence des catalyseurs ($V_2O_5$, $Fe_2O_3$).

Au laboratoire, $SO_3$ s'obtient, par chauffage d'oléum, à l'état solide, par condensation dans un mélange réfrigérant. Il est aussi possible de dissocier certains sulfates: le pyrosulfate de sodium ou le sulfate ferrique. La dissociation du sulfate ferrique a été longtemps employée dans l'industrie pour la formation des oléums :

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3SO_3 + Fe_2O_3$$

Propriétés physiques et structure.- À l'état gazeux, la molécule $SO_3$ est coplanaire. Les trois oxygènes sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral dont le soufre occupe le centre.

Quand la température s'abaisse, le $SO_3$ commence à se polymériser à $(SO_3)_3$ à molécule cyclique.

Quand on prépare le trioxyde de soufre à partir d'un oléum, en condensant les vapeurs entre 18 et 27°, dans un récipient parfaitement sec, on obtient un liquide, qui bout à 44°8 et se solidifie à 17°, toujours polymérisé en $(SO_3)_3$. À l'état solide il y a 3 ou 4 formes différentes : la forme $\alpha$ obtenue par cristallisation du $SO_3$ liquide ou par distillation sous vide; la forme $\beta$ obtenue toujours à parti du $SO_3$ liquide, mais en présence d'une trace d'eau lorsque le degré de polymérisation augmente et on observe la formation de chaînes de longueurs variables. Cette forme $\beta$ fonde à 32°5. Elle n'est pas du trioxyde de soufre pur puisque contient quelques radicaux hydroxyless(de l'ordre de 2OH pour $10^8 SO_3$) en bout de chaîne.
Sa formation se fait très vraisemblablement d'après le schéma suivant qui explique le rôle catalytique de l'eau :

$$O_2S{=}O \xrightarrow{+H_2O} HO-SO_2-OH \xrightarrow{+SO_3} HO-SO_2-O-SO_2-OH \xrightarrow{+SO_3} \text{etc.}$$

Enfin, par un mécanisme analogue, s'établissent des liaisons -S-O-S entre chaînes voisines et on a alors une molécule bidimensionnele, qui constitue la variété $\gamma$, fondant à 63°2.

La variété $\beta$ forme de fines aiguilles cristallines, se groupant en faiseeau qui ont un aspect comme l'amiante tandis que la variété $\alpha$ est massive. La variété $\gamma$ est la seule stable. La transformation $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ est irréversible .

Propriétés chimiques .- Ces propriétés du trioxyde de soufre peuvent se ramener à trois types principaux :

1.- $SO_3$ est un anhydride, très avide d'eau et se comporte en déshydratant ;

2.- C'est un oxydant ;

3.- Il peut provoquer des réactions d'addition par ouverture de la double liaison :

Fonction anhydride. Le trioxyde de soufre solide réagit violemment avec l'eau, en formant de l'$H_2SO_4$. $SO_3$ gazeux est moins réactif vis-à-vis de l'eau, la réaction se produisant dans 3-6 secondes. On a lieu l'absorbtion de $SO_3$ en $H_2SO_4$ en présence de l'eau lorsqu'on se forment aussi des hydrates, tels que $2SO_3 \cdot H_2O$, $2SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, $2SO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

La fonction anhydride de $SO_3$ se manifeste aussi dans son action sur certains oxydes basiques, par exemple, BaO, qui se combine avec incandescence à la vapeur de $SO_3$:

$$BaO + SO_3(vap) = BaSO_4 + 120 \text{ kcal}$$

Avec l'acide chlorhydrique gazeux il y a formation de l'acide chlorosulfurique $HSO_3Cl$ ou avec HF, de l'acide fluorsulfurique $HSO_3F$.

Fonction oxydante.- En se dissociant en $SO_2$ et $O_2$ avant 500° le trioxyde de soufre se comporte comme un oxydant fort. C'est ainsi qu'il oxyde le naphtalène en acide phtalique, réaction utilisée industriellement pour la préparation de l'acide.

$$C_{10}H_8 + 9SO_3 \rightarrow C_6H_4(COOH)_2 + 2CO_2 + H_2O + 9SO_2$$

mais qui a été remplacée aujourd'hui par l'oxydation catalytique par l'air en présence d'oxyde vanadique.

Le tétrachlorure de carbone est aussi oxydé par le $SO_3$ pur ou en solution dans l'acide sulfurique(oléum):

$$CCl_4 + 2SO_3 \longrightarrow S_2O_5Cl_2 + COCl_2$$

chlorure de pyrosulfuryle

Attaque les hydracides en donnant les halogènes :

$$2HX\ (X= Cl,Br) + SO_3 = X_2 + SO_2 + H_2O$$

les halogénures de sodium: $2NaCl + 2SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$

ou de potassium : $2KBr + 4SO_3 = K_2S_3O_{10} + Br_2 + SO_2$

Le trichlorure de phosphore : $PCl_3 + SO_3 = POCl_3 + SO_2$ et le pentachlorure : $PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2 + Cl_2$

Les métaux et les oxydes métaliques sont transformés en sulfates:

$$Zn + 2SO_3 = ZnSO_4 + SO_2$$

$$ZnO + SO_3 = ZnSO_4$$

Composés d'addition . À l'état sec, anhydre peut s'additionner à des corps polarisables ou ionisables en formant des composés complexes : $I_2O_5.2SO_3$, $KBF_4.4SO_3$, $I_2.4SO_3$, etc.

## Acide sulfurique

L'acide sulfurique est l'un des produits de base de l'industrie chimique et l'importance de sa production permet d'aprécier l'activité industrielle d'un pays.

L'acide sulfurique est connu depuis longtemps. C'est au XIII[e] siècle que Albert le Grand a attiré l'attention de ses contemporains sur les propriétés remarquables de "l'huile de vitriol". Ce fut un peu plus tard que Basile Valentinus l'a obtenu par distillation du sulfate ferreux.

En 1746 Roebuck a mis au point le procédé de chambres de plomb qui s'est conservé jusqu'à nos jours.

Les réactions sur lesquelles est basé ce procédé sont:

$$2SO_2 + O_2 + H_2O + NO + NO_2 \rightleftharpoons 2NOHSO_4 + Q_1$$

$$2NOHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + NO + NO_2 + Q_2$$

Ces deux réactions produisent de l'acide sulfurique à partir de $SO_2$ et d'air grâce à un composé intermédiaire $NOHSO_4$ , sulfate acide de nitrosyle ou mieux hydrogénosulfate de nitrosyle.

Au début du XX$^e$ siècle, un procédé tout différent a fait son apparition et son emploi s'est développé parallèlement au procédé des chambres . Il consiste à oxyder $SO_2$ en $SO_3$ à sec, en présence d'un catalyseur. C'est le procédé dit de contact.

Donc les étapes dans l'industrie de l'acide sulfurique sont les suivantes :

- préparation du $SO_2$ par grillage de sulfures naturels, par combustion du soufre ou par décomposition du sulfate de calcium.
- transformation du $SO_2$ en $SO_3$
- absorption du $SO_3$ en $H_2SO_4$

Le procédé de contact s'appuie sur la réaction :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 2x\ 22\ kcal$$

qui est réversible et exothermique. Elle se produit avec diminution de volume. L'élévation de la température tendra à déplacer l'équilibre dans le sens de l'absorption de chaleur, c'est-à-dire de la dissociation de $SO_3$ et il y a donc intérêt à abaisser la température . Mais à la température ordinaire, la vitesse de réaction est sensiblement nulle; elle augmente rapidement avec la température sans que la dissociation de $SO_3$ soit sensible avant 400°.

La loi d'action de masse est applicable à ce système homogène et la valeur de $K_p$ est :

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}$$

d'où on déduit la proportion de $SO_3$ et $SO_2$ à l'équilibre .

$$\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}} = p_{O_2} \cdot K_p$$

Au-dessous de 400°, l'équilibre s'établit trop lentement. En pratique on opère vers 450°.

Les catalyseurs utilisés sont: la mousse de platine, le sesquioxyde de fer, l'oxyde vanadique . Comme la mousse de platine est trop active est chère et aussi sensible aux impuretés , le $Fe_2O_3$ ne devient actif qu'à une température pour laquelle $SO_3$ est déja fortement dissocié,l'oxyde de vanadium est aujourd'hui presque exclusivement employé. Son action s'explique par le passage alternatif du vanadium du degré d'oxydation +5 au degré +4 :

$$V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + V_2O_4$$
$$V_2O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow V_2O_5$$

Les gaz après leur contact avec le catalyseur sont refroidis au voisinage de la température ordinaire dans un échangeur de température en réchauffant les gaz frais pénétrants dans le four. Dans ces conditions, $SO_3$ n'est plus un gaz, mais une fumée qui est très difficilement retenue par l'eau, mais $H_2SO_4$ à 95% la dissout rapidement. On obtient de cette manière des oléums de teneurs variables, de 40% à 60% . De l'acide sulfurique à 95 ou 97% peut facilement être obtenu en mélangeant à un oléum une proportion convenable d'acide plus dilué.

Propriétés physiques.- L'acide sulfurique pur est un liquide visqueux. Le diagramme de solidification $SO_3$- $H_2O$ montre l'existence, hormis des deux composés $H_2S_2O_7$ et $H_2SO_4$ , d'un certai

nombre d'hydrates définis à une, deux et quatre molécules d'eau. L'acide sulfurique donne avec l'eau un azéotrope à 98,3% $H_2SO_4$, ayant le point d'ebullition 338°.

En ce qui concerne la structure de la molécule il y a résonnance entre les liaisons de covalence dative et de covalence normale, ce qui se traduit par un raccourcissement de la liaison S-O. De fait, l'ion sulfate a une structure tétraédrique régulière où la distance S-O est de 1,51Å, tandis que la somme des rayons de covalence simple serait 1,70Å.

L'acide se dissocie à partir de 300° en $SO_3$ et $H_2O$ et au-dessus de 450° c'est le $SO_3$ qui se dissocie à son tour en $SO_2$ et $O_2$.

Propriétés chimiques . - Les propriétés chimiques de l'acide sulfurique peuvent être groupées en trois classes : action acide, déshydratante et oxydante.

L'acide sulfurique est un diacide, fort. La dissociation ionique se fait en deux étapes. La première ionisation est complète

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow (H_3O)^+ + (HSO_4)^-$$

dans les solutions de concentration moyenne. La deuxième ionisation

$$(HSO_4)^- + H_2O \rightleftarrows (H_3O)^+ + SO_4^{2-}$$

est réglée par la loi d'action de masse :

$$\frac{[(H_3O)^+]\,[(SO_4)^{-2}]}{[(HSO_4)^-]} = K_a = 1,29.10^{-2}$$

L'acide sulfurique à 100% est faiblement dissocié:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows (HSO_3)^+ + OH^-$$

ce qui explique les réactions de "sulfonation" de l'acide concentré ou des oléums.

Certains métaux , facilement oxydables, dont la tension

normale est inférieure à celle de l'hydrogène, réduisent l'eau en solution sulfurique diluée en mettant l'hydrogène en liberté. Tels sont le zinc, le cadmium, le fer, l'aluminium :

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

L'acide concentré (de 80 à 98%), de plus celui anhydre n'attaque pas le fer, c'est pour cela qu'on peut le conservé dans des récipients de ce métal .

Les propriétés oxydantes de l'acide sulfurique se manifeste surtout à chaud et en solution très concentrée ou à l'état de vapeur. Ainsi, en présence des réducteurs tels que l'hydrogène, le carbone, le soufre, le cuivre, l'argent, l'etain, le mercure, est réduit à l'état +4 ou même à l'état élementaire.

$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$ ( si l'$H_2$ est en excès on peut avoir réduction jusqu'à soufre).

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

L'acide sulfurique qui forme des hydrates très stables, à la suite de réactions très exothermiques, est un déshydratant énergique : noircissesement de la cellulose. Ces propriétés déshydratantes sont utilisées pour dessiccation des gaz, concentration de l'acide nitrique , etc.

Sulfates Étant un acide dibasique donne naissance à deux types de sulfates : neutres et hydrogénosulfates.

Les sulfates acides ne sont connus que pour les alcalins. Ils se forment par cristallisation des solutions de sulfates neutres acidifiés par l'acide sulfurique et par action d'acide sulfurique sur un sel alcalin d'un autre acide :

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 \; ; \; NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

Ils sont solubles dans l'eau et se dissocient thermiquement en donnant les pyrosulfates :

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

qui à plus haute température donnent :

$$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3$$

Les sulfates neutres résultent de la réaction de l'acide sulfurique sur le métal, la base ou l'oxyde, un sel, ou par oxydation des sulfures, sulfites, etc.

Beaucoup d'entre eux existent dans la nature. Hormis les sulfates de Ca, Ba, Sr, Pb, Ag, tous les autres sont solubles dans l'eau. Ils cristallisent très fréquemment hydratés (Voir la nature des molécules d'eau dans les hydrates).

Leur stabilité est très variable : alors que les sulfates alcalins fondent sans décomposition, les autres sulfates se dissocient par élevation de la température avec formation de l'oxyde du métal et de $SO_3$. Tous les sulfates sont réduits à température plus ou moins élevée par le carbone ou l'hydrogène en formant des sulfures.

Les sulfates forment facilement des sulfates doubles. Les séries connues sont celles des aluns de formule brute $M_2^{III}(SO_4)_3 \cdot M_2^{I}SO_4 \cdot 24H_2O$ et celle des schönites, $M_2^{I}SO_4 \cdot M^{II}SO_4 \cdot 6H_2O$ .

Parmi les sulfates simples se distingue la série magnésienne de formule $MSO_4 \cdot 7H_2O$ (M= Mg,Fe,Zn,Co,Ni) .

## Acide pyrosulfurique ou disulfurique, $H_2S_2O_7$

L'étude du binaire $SO_3$-$H_2O$ montre l'existence du composé $2SO_3 \cdot H_2SO_4$ ou $H_2S_2O_7$ . Les sels de cet acide, les pyrosulfates, se forment par évolution thermique des sulfates acides alcalins :

$$2NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Les pyrosulfates sont hydrolysés dans l'eau en formant les ions $(HSO_4)^-$ :

$$Na_2S_2O_7 + H_2O = 2(HSO_4)^- + 2Na^+$$

Par chauffage se décomposent :

$$M_2S_2O_7 \xrightarrow{t^o} M_2SO_4 + SO_3$$

La structure proposée pour l'acide est la suivante :

```
HO\           /OH
O←S  -  O  -  S→O
  ↙            ↘
O               O
```

## Acide thiosulfurique . Thiosulfates

L'acide thiosulfurique n'a pas été isolé qu'en solution étendue ou il existe un certain temps suivant la température et le degré de dilution, mais bientôt il se décompose :

$$H_2S_2O_3 \rightarrow SO_2 + S + H_2O$$

On peut obtenir aussi de l'acide thiosulfurique en solution éthérée par action de $H_2S$ sur $SO_3$.

L'ion $S_2O_3^{2-}$ dérive de l'ion $SO_4^{2-}$ dans lequel un oxygène est remplacé par un soufre, d'où le nom de thiosulfurique. La formule développée de l'acide s'écrit donc :

```
O↖     /OH
    S
O↙     \SH
```

Les thiosulfates alcalins sont les mieux connus. Ils n'exis Ils n'existent qu'à l'état neutre. On peut les obtenir par plusieures methodes :

- addition du soufre à un sulfite : $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$
- par action du $SO_2$ sur le sulfure :

$$2Na_2S + 3SO_2 = Na_2S_2O_3 + S$$

- action des polysulfures sur les sulfites :

$$S_n^{2-} + SO_3^{2-} \longrightarrow S_{n-1}^{2-} + S_2O_3^{2-}$$

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2S$$

- oxydation des sulfures acides, des polysulfures :

$$M_2S_5 + O_2 = M_2S_2O_3 + 3S$$

$$2MHS + 2O_2 = M_2S_2O_3 + H_2O$$

$$2M_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = M_2S_2O_3 + 3K_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH$$

- Le procédé commercial :

$$Na_2CO_3 + 2Na_2S + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

L'étude du système $Na_2S_2O_3$- $H_2O$ a révélé l'existence de nombreux hydrates . Le plus facile à obtenir est $Na_2S_2O_3.5H_2O$ parce qu'il est stable entre de larges limites de température.

Ce sel cristallise en prismes monocliniques pyramidés. Il fond à 48° dans son eau de cristallisation, et le liquide obtenu a été utilisé comme dissolvant cryométrique. Le sel fondu chauffé vers 200° perd son eau de cristallisation et devient anhydre, puis il se décompose vers 230° en sulfate et pentasulfure :

$$4Na_2S_2O_3 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

Les thiosulfates sont des réducteurs ; le chlore, le brome sont réduits à l'état d'hydracide :

$$4Cl_2 + 5H_2O + Na_2S_2O_3 = 8HCl + 2NaHSO_4$$

L'iode donne une réaction particulière :

$$I_2 + Na_2S_2O_3 = \underset{\text{tétrathionate}}{Na_2S_4O_6} + 2NaI$$

Cette réaction permet le dosage volumétrique des thiosulfates ou de l'iode.

Les thiosulfates d'argent, de mercure et de plomb sont inso-

lubles mais très instables. Dès qu'ils se forment sont blancs mais deviennent rapidement gris, bruns après noirs par suite de la formation de sulfure :

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

Ces thiosulfates sont solubles dans un exces de thiosulfate alcalin en donnant des complexes solubles : $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3]$ ou $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ . Ce complexe prend également naissance lorsqu'on traite le chlorure, le bromure ou l'iodure d'argent solides, par une solution de thiosulfate de sodium :

$$2AgCl + 3Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2NaCl$$

Cette faculté de dissoudre les chlorure et bromure d'argent est utilisée pour la fixation des images photographiques.

L'acide iodique, le permanganate de potassium eux aussi sont réduits par les thiosulfates :

$$4HIO_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = 3Na_2SO_4 + 4HI + 3H_2SO_4$$

$$8KMnO_4 + 3M_2S_2O_3 + H_2O = 3M_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 2KOH + 8MnO_2$$

Les thiosulfates jouent aussi le rôle des oxydants en présence des réducteurs plus forts qu'eux, tels le carbone :

$$Na_2S_2O_3 + 3C \xrightarrow{\text{au rouge}} Na_2S_2 + 3CO$$

Pour mieux élucider la structure de l'ion thiosulfate on a préparer du thiosulfate marqué à $^{35}S^*$ par traitement de $Na_2SO_3$ inactif avec $^{35}S^*$ . Par acidification, se formé un précipité de soufre radioactif : les ions $SO_3^{2-}$ restant en solution sont inactifs. Le schéma de réaction est le suivant :

| | | |
|---|---|---|
| O←S(ONa)(ONa) | O←S(ONa)(ONa)→*S | O←S(O Na)(O Na) |
| sulfite inactif | thiosulfate marqué | *S precipité |

Il n'y a pas d'échange entre le soufre du sulfite et le soufre qui s'ajoute : ces deux atomes de soufre ne sont pas équivalents.

Toutes les observations s'accordent avec la formule suivante du thiosulfate de sodium :

$$\begin{array}{ccc} O & & O\,Na \\ & \nwarrow S \diagup & \\ S & \swarrow \quad \diagdown & O\,Na \end{array}$$

La fonction réductrice est liée à la présence du soufre accepteur.

Acides sulfane-monosulfoniques .- En faisant réagir $SO_3$ sur les polysulfures d'hydrogène $H_2S_n$, Schmidt a obtenu une série d'acides de formule générale $H_2S_{n+1}O_3$, qu'on les a appeler acides sulfane-monosulfoniques. ($n \leqslant 5$). L'acide thiosulfurique est le premièr terme de la série . Leur formule développée se déduit de celle de l'acide thiosulfurique, le groupement $S_n$ pouvant résulter , soit de liaisons de coordinenee, soit de la formation de chaînes -S-S-.

Acides thioniques

On désigne sous ce nom une série homologue d'acides de formule générale $H_2S_nO_6$, ne différant les uns des autres que par un ou plusieurs atomes de soufre. Ces acides ne sont connus qu'en solutions plus au moins concentrées. Leurs sels sont stables à l'état solide, facilement oxydables en solution. Les premièrs quatre où n= 3,4,5, 6 sont connus depuis longtemps. Ce sont les acides tri-, tetra-, penta- et hexathionique. L'acide hyposulfurique (ou dithionique) ou n=2 se distingue des autres. Les autres acides supérieurs ou n = 7,8,10,12 ont été préparés en 1957 toujours par Schmidt.

$H_2S_3O_6$- Acide trithionique.- Par action du $SO_2$ sur une solution de thiosulfate on obtient tout d'abord un trithionate d'où on peut libérer l'acide :

$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$$

On peut aussi faire digérer à 50° du soufre dans une solution concentrée d'hydrogénosulfite de potassium. Il se forme d'abord du thiosulfate qui réagit sur l'hydrogénosulfite en excès :

$$2KHSO_3 + S = K_2S_2O_3 + SO_2 + H_2O$$

$$K_2S_2O_3 + 2KHSO_3 + 2SO_2 = 2K_2S_3O_6 + H_2O$$

Mais en solution peuvent exister encore d'autres sels de potassium, parmi lesquels le trithionate predomine. Traité par l'acide perchlorique, il donne l'acide, dont la solution se sépare du perchlorate en ajoutant de l'alcool :

$$K_2S_3O_6 + 2HClO_4 = 2KClO_4 + H_2S_3O_6$$

L'acide se décompose par chauffage :

$$H_2S_3O_6 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + S$$

On peut l'obtenir anhydre en milieu éthéré , par action du $SO_3$ sur la solution éthérée d'acide thiosulfurique:

$$H_2S_2O_3 + SO_3 \rightarrow H_2S_3O_6$$

$H_2S_4O_6$ - Acide tétrathionique.- Les solutions de thiosulfates alcalins traitées par l'iode, donnent du tétrathionate :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

L'acide peut être libéré en traitant le sel de barium par l'acide sulfurique ou le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. La solution de l'acide tétrathionique se décompose comme celle d'acide trithionique.

$H_2S_5O_6$ - Acide pentathionique .- Découvert par Wackenroder en 1845, l'acide pentathionique est, de toute la série homologue, le seul que l'on obtienne en solution aqueuse sans passer par l'un de ses sels :

$$5H_2S + 5SO_2 \rightarrow H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O$$

Des volumes égaux de $H_2S$ et $SO_2$ sont amenés à barboter dans l'eau tiède. La solution à 50% (liqueur de Wackenroder) est relativement stable; on peut le filtrer pour séparer le soufre. Elle contient toujours plus au moins des autres termes de la série.

Le mécanisme de la réaction de formation de ces acides peut être le suivant :

$$H_2SO_3 + H_2S \rightarrow H_2SO_2 + H_2O + S$$

Une molécule ainsi formée peut réagir sur deux molécules d'acide sulfureux pour donner une molécule d'acide trithionique :

$$S\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} + \begin{matrix} H-SO_3H \\ H-SO_3H \end{matrix} \rightarrow S\begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{matrix} + 2H_2O$$

L'acide trithionique se combine au soufre précipité de $H_2S$ pour former les homologues supérieurs.

<u>$H_2S_6O_6$- Acide hexathionique</u> .- Le sel de potassium a été obtenu par Weitz et Achterberg, en décomposant à basse température , une solution de thiosulfate et de nitrite de potassium par l'acide chlorhydrique :

$$4KNO_2 + 7K_2S_2O_3 + 10HCl = 2K_2SO_4 + 2K_2S_6O_6 + 4NO + 10KCl + 5H_2O$$

Les hexathionates solides sont stables, leurs solutions le sont beaucoup moins. L'acide c'est, semble-t-il, le plus fort de la série et il déplace l'acide carbonique, l'acide cyanhydrique de leurs sels.

Dans tous ces acides, le soufre ne possède jamais d'électrons célibataires, tous ces composés sont diamagnétiques.

L'oxydation à l'iode des acides sulfane-monosulfoniques, conduit aux acides supérieurs:

$$2H_2S_nO_3 + I_2 \rightarrow H_2S_{2n}O_6 + 2HI$$

## ACIDES PEROXOSULFURIQUES

On connaît deux acides peroxysulfuriques : acide peroxymonosulfurique, $H_2SO_5$ et l'acide peroxydisulfurique , $H_2S_2O_8$. Le soufre y est à l'état d'oxydation +VI, comme dans $H_2SO_4$.

Acide peroxymonosulfurique .- Cet acide dit "de Caro" apparaît dans l'hydrolyse de l'acide peroxydisulfurique :

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

Il se forme aussi par action de l'eau oxygénée sur l'acide sulfurique ou l'acide chorosulfurique :

$$ClSO_3H + H_2O_2 = H_2SO_5 + HCl$$

Cet acide fond à 45°. Il est relativement stable à l'état solide, mais en solution il est hydrolysé en donnant de l'oxygène et de l'acide sulfurique.

$H_2SO_5$ est un acide dibasique bien qu'on connaîssent pas de sels. La présence du groupement peroxo dans sa molécule explique les propriétés oxydantes de cet acide.

```
O↖     O - OH
   S
O↙     OH
```

Ces propriétés le rapprochent de l'$H_2O_2$, mais il s'en différencie par le fait qu'il n'a pas d'action décolorante sur le $KMnO_4$ ou $TiO_2$.

$$KI + H_2SO_5 = H_2SO_4 + I_2 + H_2O$$

$$FeSO_4 + H_2SO_5 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Acide peroxydisulfurique .- Cet acide, appelé aussi acide persulfurique, se prépare par oxydation anodique d'acide sulfurique:

$$2(HSO_4)^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e$$

Il faut opérer en dessous de 30° et avec des électrodes en platine. La concentration optime de l'acide est 50%.

L'acide de Caro peut se combiner avec facilité à une molécule d'acide chlorosulfonique pour redonner l'acide peroxydisulfurique.

$$H_2SO_5 + SO_3Cl(OH) \rightarrow H_2S_2O_8 + HCl$$

Les peroxosulfates s'obtiennent aussi par oxydation anodique des sulfates : par exemple $K_2S_2O_8$ , $(NH_4)_2S_2O_8$ se forment lors de l'électrolyse des sulfates de potassium ou d'ammonium.

L'acide est un solide cristallisé qui fond à 65° en se décomposant. Soluble dans l'eau en s'hydrolysant :

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5 \begin{cases} \nearrow H_2SO_4 \\ \searrow 1/2O_2 \end{cases}$$

à chaud : $H_2S_2O_8 \rightarrow H_2SO_4 + SO_2 + O_2$

L'acide et les sels sont des oxydants comparables à l'eau oxygénée , mais moins fort. Ainsi il peuvent oxyder le manganèse, le chrome, le cobalt, le nickel à l'état supérieur d'oxydation.

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HCrO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2SO_4$$

$$2Co(OH)_2 + H_2S_2O_8 = Co_2O_3.H_2O + 2H_2SO_4$$

Toutes ces propriétés s'accordent avec la formule :

```
   HO                    OH
     \                  /
  O ← S – O – O – S → O
     ↙                  ↘
   O                     O
```

## DERIVES HALOGENES DU SOUFRE

Le soufre se combine, en général, aux halogènes avec une grande facilité , la combinaison s'effectuant directement soit à froid, soit à chaud . Cette affinité pour les halogènes diminue à mesure que s'élève le nombre atomique de l'halogène. On n'a pas pu réussir à mettre en evidence aucune combinaison du soufre avec l'iode.

On connaît les composés des types suivants :

Tableau 13. Composés halogénés du soufre

| $S_2X_2$ | $SX_2$ | $SX_4$ | $SX_6$ |
|---|---|---|---|
| $S_2F_2$ gaz incolore | $SF_2$ gaz incolore | $SF_4$ gaz incolore | $SF_6$ gaz incolore |
| $S_2Cl_2$ liquide orange | $SCl_2$ liquide rouge | $SCl_4$ liquide jaune | |
| $S_2Br_2$ liquide rouge | | | |

$S_2F_2$ .- On le prépare par l'action du soufre fondu sur le fluorure d'argent :

$$AgF + S\ (\text{excès}) = Ag_2S + S_2F_2$$

Par chauffage se décompose en $F_2$ et S. Avec l'eau il y a formation de l'$H_2SO_3$ et de l'$H_2S$ :

$$S_2F_2 + 3H_2O = 2H_2SO_3 + 2HF + H_2S$$

$SF_2$.- Par fluoruration du soufre avec le $SbF_5$ on obtient un gaz incolore, très instable , même à basse température :

$$SbF_5 + S = SF_2 + SbF_3$$

L'eau le décompose : $2SF_2 + 3H_2O = S + H_2SO_3 + 4HF$

$SF_4$ .- Lorsqu'on chauffe , même doucement, la réaction du soufre avec trifluorure de cobalt, se fait avec explosion et inflammation : $4CoF_3 + S = SF_4 + 4CoF_2$

C'est un gaz incolore, suffocant comme le phosgène. Est décomposé par l'eau : $SF_4 + 3H_2O = H_2SO_3 + 4HF$

Bon agent fluorant : $CO_2 + SF_4 = SOF_2 + COF_2$

$SF_6$ .- Le soufre brûle dans le fluor en donnant directement ce halogénure : $S + 3F_2 = SF_6 + 260$ kcal
C'est un gaz, qui refroidi vers $-65^o$, se solidifie sans passer par l'état liquide. Contrairement à la plupart des halogénures non métalliques, il est insoluble dans l'eau et non hydrolysé. Donc présente une inertie chimique remarquable. On peut fondre du sodium dans une atmosphère d'hexafluorure sans que la surface du métal soit attaquée. Cela se produit vers $900^o$ :

$$8Na + SF_6 = Na_2S + 6NaF$$

L'action du fluore sur le soufre est toujours accompagnée de la formation d'une petite quantité du $S_2F_{10}$, un produit liquide, assez stable, qui bout à $29^o$.

Les chlorures du soufre .- Le chlore sec et le soufre se combinent dès la température ordinaire, rapidement au-dessus de la température de fusion du soufre :

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2 + 14 \text{ kcal}$$

mais le chlorure $S_2Cl_2$ dissout facilement le soufre et, d'autre part il se combine au chlore pour donner $SCl_2$. Il faut donc utiliser une quantité convenable de chlore pour ne pas transformer tout le soufre en $SCl_2$.

Le chlorure $S_2Cl_2$ est lentement hydrolysable avec formation de $SO_2$ et $H_2S$ qui réagissent ensuite l'un sur l'autre pour donner du soufre :

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$$
$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

On a proposé la structure suivante : $S{=}S\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$ , qui s'appuie sur la réaction de sa formation à partir du chlorure de thionyle :

$$P_2S_5 + 5\ O{=}S\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} \rightarrow 5\ S{=}S\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + P_2O_5$$

Une autre structure motivée par des mesures de diffraction électronique est : $Cl \diagup S \diagdown S \diagup Cl$

C'est un liquide huileux, jaune-orangé, odeur désagréable, fumant.
L'eau décompose $S_2Cl_2$ : $2H_2O + S_2Cl_2 = 2HCl + SO_2 + H_2S$
Soluble en $CS_2$, $SO_3$, $H_2S$ liquide, benzène, ether.

$S_2Cl_2$ dissout le soufre, mais il réagit également avec lui, en donnant des polysulfures chlorés , $S_xCl_2$, difficile à les isoler. La solution de soufre dans $S_2Cl_2$ est utilisée dans l'industrie pour la vulcanisation du caoutchouc . $S_2Cl_2$ est utilisé aussi pour préparer du tétrachlorure de carbone :

$$CS_2 + S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$$

$S_2Cl_2$ est décomposé par les non métaux comme $H_2$, $O_2$,P est métaux (les métaux alcalins, alcalino-terreux, Ni,Mn ne réagissent pas, même à la température d'ebullition, tandis que l'Al, Sn,Hg,Cu,Zn sont attaqués au chaud) :

$$S_2Cl_2 + H_2 \xrightarrow{150^\circ} 2HCl + 2S$$ (réaction facilitée par décharge électrique obscure)

$$S_2Cl_2 + 2O_2 \xrightarrow{rouge} Cl_2 + 2SO_2$$

$$5S_2Cl_2 + 6P \longrightarrow 2P_2S_5 + 2PCl_5$$

$SCl_2$ .- On mélange des quantités convenables de chlore liquide et de chlorure $S_2Cl_2$ : $S_2Cl_2 + Cl_2 = 2SCl_2$
C'est un liquide rouge, hydrolysable. Structure angulaire.

$SCl_4$.- Ce chlorure n'existe qu'à basse température.On l'obtient à -20° à partir du chlore et $S_2Cl_2$ ou en tube scellé à -30° du chlore et $SCl_2$ :

$$3Cl_2 + S_2Cl_2 = 2SCl_4$$

$$Cl_2 + SCl_2 = SCl_4$$

Instable, à basse température forme des cristaux jaune pâles, qui

fondent à 30°,7. Par hydrolyse donne : $SCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SO_2$

$SCl_4$ liquide se décompose facilement par chauffage :

$$SCl_4 \rightleftharpoons SCl_2 + Cl_2$$

Agent chlorurant : $SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$

$$SCl_4 + Se = SeCl_4 + S$$

$S_2Br_2$ .- C'est la seule combinaison du soufre avec le brome que l'on ait pu observer : $2S + Br_2 = S_2Br_2$ . Liquide rouge, très lourde(d=2,63). Très réfringent . Hydrolysé par l'eau :

$$S_2Br_2 + 2H_2O = SO_2 + 2HBr + H_2S$$

## Oxyhalogénures de soufre

Les plus connus sont ceux de la forme $SOX_2$ (halogénure de sulfinyle ou de thionyle) , $SO_2X_2$ (halogénures de sulfonyle ou de sulfuryle) et $S_2O_5X_2$ (halogénures de pyrosulfuryle). Il y a aussi des acides halogénosulfoniques $HSO_3X$.

$SOF_2$-(fluorure de thionyle) .On le prépare en tube scellé à -100° d'un mélange de $SOCl_2$ et $AsF_3$ :

$$2AsF_3 + 2SOCl_2 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$$

Gaz incolore, fumant à l'air, hydrolysé.

$$SOF_2 + 2H_2O = 2HF + H_2SO_3$$

À chaud (480°) il corrode le verre :

$$2SOF_2 + SiO_2 = 2SO_2 + SiF_4$$

$SOCl_2$ (Chlorure de thionyle).- On le prépare par plusieures méthodes : $PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$

$$2Cl_2O + CS_2 = 2SOCl_2 + CO_2$$

$$2S + O_2 + 2Cl_2 = 2SOCl_2 \text{ (200°, catalysée par C actif)}$$

Liquide incolore, très irritant, fumant à l'air. À 150° se décompose : $4SOCl_2 \rightarrow 3Cl_2 + 2SO_2 + S_2Cl_2$

ou exposé à la lumière : $2SOCl_2 \rightarrow SO_2 + 2Cl_2 + S$

$SOCl_2$ est utilisé comme agent de déshydratation :

$$SOCl_2 + 2H_2O = HCl + H_2SO_3$$

Les métaux sont attaqués en donnant des chlorures (si ceux-là ont la chaleur de formation plus grande que les oxydes) et dans le cas contraire s'est l'oxyde qui se forme. Du premièr type sont l'Ag,Na,Sn,Sb et dans le deuxième cas c'est l'Al, Mg.

Les oxydes métalliques sont transformés en chlorures :

$$MO + SOCl_2 = MCl_2 + SO_2$$

La réaction avec le $SO_3$ est utilisée pour préparer $S_2O_5Cl_2$:

$$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2$$

Avec l'ammoniac réagit violemment, en formant thionyle imide :

$$3NH_3 + SOCl_2 = SONH + 2NH_4Cl$$

$SOBr_2$-(Bromure de thionyle). Obtenu de $SOCl_2$ et HBr sec :

$$SOCl_2 + 2HBr = SOBr_2 + 2HCl$$

Liquide jaune- orangé, soluble en solvants organiques,hydrolysable et instable : $4SOBr_2 \rightarrow S_2Br_2 + 2SO_2 + 3Br_2$

$SO_2F_2$-(Fluorure de sulfuryle) . Se fait par action directe de $SO_2$ et du fluor. $SO_2 + F_2 = SO_2F_2$ ou par fluoruration de $SO_2Cl_2$ par $SbF_3$ : $3SO_2Cl_2 + 2SbF_3 = SOF_2 + 2SbCl_3$

Gaz incolore, liquéfiable à $-52^\circ$ . Résistant à l'hydrolyse, mais les solutions alcalines le transforme en sulfate et fluorure:

$$SO_2F_2 + 4NaOH = 2NaF + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$SO_2Cl_2$- (Chlorure de sulfuryle). On fait réagir le chlore et le dioxyde de soufre à bas température en présence de camphre ou en oxydant $S_2Cl_2$ par un mélange d'$O_2$ et $Cl_2$ :

$$S_2Cl_2 + 2O_2 + Cl_2 = 2SO_2Cl_2$$

Liquide incolore, fumant à l'air, hydrolysable .

$$SO_2CL_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Joue le rôle d'oxydants :

$$SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + S + SO_2$$

$$3SO_2Cl_2 + 2P = 2PCl_3 + 3SO_2$$

$$SO_2Cl_2 + 8HI = H_2S + 4I_2 + 2HCl$$

et aussi de chlorurant vis-à-vis des composés minéraux (oxydes, sulfures) et organiques ( le caoutchouc, hydrocarbures aromatiques)

$$HgO + SO_2Cl_2 = HgCl_2 + SO_3$$

$HSO_3F$ - Acide fluosulfonique .- Par addition de l'acide flaurrhyrdique à $SO_3$ : $SO_3 + HF = HSO_3F$

Liquide épais, d'aspect gras, incolore, odeur piquante, soluble dans l'eau. Sa vapeur est dissociée en $SO_3$ et HF . Par hydrolyse donne HF et $H_2SO_4$. Attaque lentement le verre en dégageant $SiF_4$. À partir de 90° agit comme oxydants sur les composés organiques et sur les non métaux: S,Se,Te,C, aussi que sur les métaux : Pb, Hg,Sn. C'est un agent de flouration à cause de sa"dismutation"en $SO_2F_2$ et $H_2SO_4$ : $2RCOOH + SO_2F_2 = 2RCOF + SO_2(OH)_2$

$HSO_3Cl$- Acide chlorsulfonique .- Résulte de la combinaison directe de $SO_3$ et HCl et on peut le préparer à l'échelle industrielle, en faisant passer un courant de HCl anhydre dans de l'oléum et en distillant le produit obtenu. On l'obteint également par la méthode générale de préparation des chlorures d'acide, l'action de $PCl_5$ sur $H_2SO_4$ concentré. Il se forme en même temps du chlorure de sulfuryle :

$$H_2SO_4 + PCl_5 = HSO_3Cl + POCl_3 + HCl$$

$$H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

qu'on peut les séparer par distillation.

Liquide mobile, incolore, fumant à l'air, irritante. La formation de ces fumées lui donne un intérêt militaire. L'eau l'hydrolyse violemment en donnant HCl et $H_2SO_4$. Les agents deshydratants facilitent la transformation en $S_2O_5Cl_2$ :

$$2HSO_3Cl + P_2O_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HPO_3$$

C'est un agent d'oxydation :

$$H_2S + HSO_3Cl = HCl + S + H_2SO_3$$

$$CS_2 + SO_3HCl = SO_2 + HCl + COS + S$$

et de sulfonation :

$$C_6H_6 + SO_3HCl = C_6H_5SO_3H + HCl$$

<u>$S_2O_5F_2$</u>- <u>Fluorure de pyrosulfonyle</u> .- En ajoutant goutte à goutte du $SbF_5$ dissous dans un solvant à de l'$SO_3$ on obtient un liquide incolore qui est $S_2O_5F_2$ :

$$SbF_5 + 2SO_3 = S_2O_5F_2 + SbOF_3$$

D'une manière générale ce composé se forme lorsqu'on fait réagir des fluorures de métaux ou de métaloiides avec de l'anhydride sulfurique : $2SO_3 + PF_5 = POF_3 + S_2O_5F_2$

L'eau le transforme en $SO_3HF$ : $S_2O_5F + H_2O = 2HSO_3F$

<u>$S_2O_5Cl_2$</u> - <u>Chlorure de pyrosulfonyle</u> .- est le dichlorure de l'acide disulfurique $H_2S_2O_7$. Il se forme de la même manière que le dérivé fluoré, c'est-à-dire par action du $SO_3$ sur le chlorure de soufre $S_2Cl_2$, le chlorure de sulfonyle $SO_2Cl_2$, le tétrachlorure de carbone :

$$5SO_3 + S_2Cl_2 = 5SO_2 + S_2O_5Cl_2$$

$$2SO_3 + CCl_4 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2 \text{ (la plus pratique)}$$

À l'état de vapeur, le chlorure de pyrosulfuryle se décompose partiellement en $SO_3$ et $SO_2Cl_2$.

# LE SELENIUM

Le sélénium a été découvert , dans les boues des chambres de plomb, en 1817, par Berzelius qui l'a isolé et en a détérminé les principales propriétés. C'est un élément rare, mais très souvent associé,à l'état de traces, au soufre, surtout dans les sulfures naturels et particulièrement les pyrites.

En effet, au cours du grillage des pyrites, toujours un peu sélénifères, l'oxyde $SeO_2$ formé se volatilise et est entraîné dans les chambres de plomb par le courant gazeux. Mais, à la différence de $SO_2$, il n'y est pas oxydé en $SeO_3$. Au contraire, il est réduit par $SO_2$ en sélénium élémentaire .

Aujourd'hui cette source de sélénium a perdu de son importance au profit des boues d'affinage électrolytique du cuivre. Dans cette opération, le sélénium provenant des minerais sulfurés et présent dans le cuivre se dépose dans les boues en même temps que le tellure et les métaux précieux.

Quelle que soit la matière première utilisés les oppérations sont les suivantes : - on oxyde le Se de ces produits en acide sélenieux ou en sélénite soluble, réductibles par le $SO_2$ ou par un sulfite alcalin et aussi des divers procédes de séparation électrolytique . Une purification plus poussée peut toujours s'effectuer par sublimation successives de $SeO_2$.

Propriétés physiques du sélénium .- Comme le soufre, le sélénium possède plusieurs variétés allotropiques, mais la stabilité relative de ces variétés montre bien l'augmentation du caractère métallique de l'élément. On connaît en effet :

a. plusieurs variétés de sélénium amorphe, correspondant au

soufre mou. En reffroidissant rapidement le sélénium liquide, on obtient une variétés vitreuse, presque noire, opaque, de densité 4,28, mais qui ne diffère que par l'état de division de la poudre rouge résultant de la réduction de $SeO_2$. En opérant la réduction chimique de $SeO_2$ par des oses, d'hydrazine, de $SO_2$, on peut obtenir , en solution très diluée, le sélénium sous forme coloïdale. La variété amorphe est métastable, mais à la difference du soufre mou, se conserve pratiquement indéfiniment à la température ordinaire. Elle est légèrement soluble dans $CS_2$ et se transforme, à partir de 60° partiellement en Se métallique.

b. deux variétés non métalliques en prismes monocliniques rouges obtenues par évaporation plus au moins rapide à température ordinaire d'une solution de sélénium amorphe dans le sulfure de carbone. Ces deux formes dites $\alpha$ et $\beta$ se transforme irréversiblement par chauffage en une troisième variété stable à toute température le sélénium métallique.

c. une variété métallique, grise, hexagonale; on l'obtient en chauffant n'importe quelle autre variété vers 200°. La transformation est exothermique. Le sélénium métallique existe dans la nature; sa densité est 4,8 et son point de fusion de 220°.

Le liquide est rouge-brun. Il bout à 688° en donnant de la vapeur dont les molécules, d'abord condensées, peut être en $Se_8$, deviennent diatomiques au-dessus de 900°.

La variété métallique stable du sélénium possède le pouvoir photoélectrique (émission d'électrons sous l'influence de la lumière) et la photoconductivité (augmentation énorme de la conductivité électrique par exposition à la lumière). Ce deuxième effet

est dû à la libération d'électrons qui restent dans les couches superficielles de l'élément et lui confère la conductivité d'un métal. On l'utilise ainsi pour construire des cellules photoélectriques. Une quantité notable du sélénium coloïdal est utilisé pour colorer en rouge les verres et émaux ou obtenir des pigments rouges (séléniure de cadmium).

Propriétés chimiques du sélénium .- On connaît de nombreux composés correspondant aux trois degrés d'oxydation principaux du soufre -2, +4 et +6. Mais le degré supérieur devient moins stable tandis que le degré +4 se stabilise et devient moins réducteur que pour le soufre. Les composés correspondants du soufre et du sélénium manifestent cependant une grande analogie . À l'état cristallisé ils sont souvent isotypes et même partiellement miscibles.

Ainsi, le sélénium se combine à chaud à l'hydrogène en donnant de l'hydrogène sélénié; le fluor l'attaque à froid en formant $SeF_4$, solide blanc; à basse température il se forme $SeF_6$. Le sélénium ne s'oxyde pas à température ordinaire; fortement chauffé il s'enflamme en donnant le $SeO_2$. Le sélénium forme avec le soufre des cristaux mixtes, mais il ne se combine pas. Avec le phosphore il forme deux séléniures, $P_4Se$ et $P_2Se$.

Avec la plupart des métaux, le plus souvent à haute température, le sélénium forme des séléniures, même avec l'or.

En présence des oxydants joue le rôle de réducteur: décompose l'eau à 160° (le Se rouge à 60°) $Se + 2H_2O = SeO_2 + 2H_2$ ,
l'$H_2O_2$ le transforme en $H_2SeO_3$ $Se + 2H_2O_2 = H_2SeO_3 + H_2O$
l'$HNO_3$ aussi. Avec le $SO_3$ il se forme le sulfoxyde de sélénium.

$$Se + SO_3 = SeSO_3$$

Le sélénium est utilisé comme catalyseur dans des réactions de déhydrogénation ou d'oxydation.

Séléniure d'hydrogène (hydrogène sélénié).- Le séléniure d'hydrogène se forme en petite quantité par synthèse directe vers 400°. Mais la réaction est endothermique est réversible : $H_2 + Se \rightleftarrows H_2Se - 18,5Kcal$

On peut l'obtenir par réduction de $SeO_2$ par l'hydrogène naissant, mais la seule méthode de préparation pratique consiste à décomposer un séléniure métallique par HCl dilué.

$$Al_2Se_3 + 6HCl = 3H_2Se + 2AlCl_3$$

$H_2Se$ pur est un gaz incolore, peu soluble dans l'eau, fortement toxique, plus que $H_2S$. Très instable; un léger échauffement le décompose avec dépôt de sélénium élémentaire, le plus souvent sous forme rouge. C'est en même temps un réducteur plus fort.

L'oxygène de l'air, $HNO_3$, les halogènes décomposent $H_2Se$ en liberant du sélénium.

La solution de $H_2Se$ est un acide plus fort que celle de $H_2S$. Sa première constante de dissociation $K_1$ vaut $2.10^{-4}$. Elle est donc du même ordre que celle de l'acide fluorhydrique.

On connaît deux series de sels correspondants, les séléniures neutres $M_2Se$ et les hydrogénoséléniures MHSe. Les séléniures neutres des métaux lourds sont, comme les sulfures, insolubles dans l'eau et parfois dans les acides et diversement colorés, On les obtient sous forme de précipités en traitant une solution de sel métallique par un courant ou une solution de $H_2Se$. Les séléniures neutres peuvent se préparer aussi par action

directe des éléments.

Composés halogénés du sélénium.- Comme ceux du soufre, les composés halogénés du sélénium appartiennent à trois types $Se_2X_2$, $SeX_4$ et $SeX_6$. On connaît aussi les oxyhalogénures du type $SeOX_2$ (halogénures de sélényle), ainsi que des halogénures mixtes.

Les halogénures du type $Se_2X_2$ ( X = Cl,Br) sont obtenus soit par synthèse directe soit, dans le cas de $Se_2Cl_2$, par action du $PCl_5$ sur $SeO_2$ : $4PCl_5 + 2SeO_2 = Se_2Cl_2 + 4POCl_3 + 3Cl_2$

$Se_2Cl_2$ c'est un liquide huilleux, jaune-brun, d'odeur piquante. Se dissocie à la distillation : $2Se_2Cl_2 = SeCl_4 + 3Se$

L'eau le décompose : $2Se_2Cl_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 3Se + 4HCl$

L'ozone l'oxyde jusqu'à l'état quatre :

$$2Se_2Cl_2 + 6O_3 = SeCl_4 + 3SeO_2 + 6O_2$$

$SeF_4$.- On l'obtient par action fluorant du AgF sur $SeCl_4$

$$SeCl_4 + 4AgF = SeF_4 + 4AgCl$$

Liquide incolore, fumant , miscible à l'alcool. Dissout le brome, l'iode et le soufre. Par hydrolyse est transformé violemment en $SeO_2$ : $SeF_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HF$

Il attaque le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismut avec formation du fluorure, du sélénium libre et du séléniure.

$$SeF_4 + Si = SiF_4 + Se$$

À l'état libre ou en solution éthérée , il réagit sur les hydrures de soufre ou de sélénium : $SeF_4 + 2H_2S = 4HF + Se + 2S$

Il a également une action sur les halogénures alcalins :

$$SeF_4 + 4KCl = 4KF + SeCl_4$$

Son dosage peut être réalisé en ajoutant une solution éthérée de $BiBr_3$ : $4BiBr_3 + 3SeF_4 = 4BiF_3 + 3SeBr_4$

<u>$SeCl_4$</u> .- On l'obtient par synthèse directe des éléments, en présence d'un excès d'halogène ou en chlorurant le sélénium par le $SO_2Cl_2$ : $2SO_2Cl_2 + Se = SeCl_4 + 2SO_2$
C'est un solide jaune, aisément hydrolysable :

$SeCl_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HCl$ ou on peut obtenir $SeOCl_2$.
Est réduit par le soufre, le sélénium :

$SeCl_4 + Se = Se_2Cl_2$

<u>$SeF_6$</u>.- C'est le seul halogènure de cette formule qu'on puisse obtenir pour le sélénium à partir des éléments.
Par hydrolyse forme : $SeF_6 + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HF$ (réaction qu'on le diférencie de $SF_6$).

On connaît aussi les oxyhalogénures du type $SeOX_2$ (halogénures de sélényle) ou X = F,Cl,Br.

On obtient $SeOF_2$ en faisant passer des vapeur de $SeOCl_2$ sur AgF vers 150-200°, dans un appareil en platine. Ce composé attaque fortement le verre par suite de la réaction :

$2SeOF_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2SeO_2$

$SeOCl_2$ peut être obtenu par hydrolyse partielle du $SeCl_4$, et $SeOBr_2$ à partir de $SeOCl_2$, en distillant ce dernier en présence de NaBr.

Tous ces oxyhalogénures sont particulièrement caractérisée par leur très grande réactivité. Ils attaquent la plupart des métaux et oxydes, des éléments non-métalliques (sauf le carbone) et dissolvent même beaucoup de corps organiques.

Il y a aussi des halogénures mixtes tels que $SeBrCl_3$ et $SeBr_3Cl$ , obtenus à partir des éléments.

## COMPOSES OXYGENES DU SELENIUM

On connaît , sous forme cristallisée, les oxydes et acides suivants : $SeO_2$, $SeO_3$ , $H_2SeO_3$ et $H_2SeO_4$. La liste est, on le voit, moins riche que pour le soufre.

$SeO_2$- Le dioxyde de sélénium ou anhydride sélénieux.- Chauffé dans un courant d'oxygène, à sa température d'ebullition, le sélénium brûle avec une flamme bleue, en donnant du dioxyde. On obtient le même produit par l'action de l'$HNO_3$ sur le sélénium Il cristallise en longues aiguilles blanches qui se subliment sans fondre vers 320°. À l'état gazeux, les molécules sont simples mais, à l'état solide, elles sont polymérisées en chaînes :

```
- Se - O - Se - O - Se -
  ↓         ↓         ↓
  O         O         O
```

$SeO_2$ est très soluble dans l'eau comme $SO_2$, mais ici, par évaporation de la solution, on peut obtenir l'acide sélénieux correspondant, $H_2SeO_3$. La transformation est réversible et, par chauffage, l'acide perd de l'eau avant de fondre en redonnant $SeO_2$.

Le $SeO_2$ absorbe l'HF anhydre, en donnant un composé de formule $SeO_2.5HF$. De même pour l'HCl et HBr. L'$HNO_3$ l'oxyde à $H_2SeO_4$.

Le $SeO_2$ se comporte comme un oxydant, contrairement à $SO_2$ qui est réducteur. Il oxyde le bore, le phosphore, le soufre, l'ammoniac, l'hydrazine, etc. :

$$4P + 5SeO_2 = 2P_2O_5 + 5Se \; ; \; 2SeO_2 + NH_3 = HNO_3 + Se + H_2O$$

Le $SO_2$ sec n'est pas oxydé, mais en solution aqueuse donne $H_2SO_4$.

$$2H_2SO_3 + SeO_2 = 2H_2SO_4 + Se$$

Avec les halogénures métalloïdiques peut être aussi réduit:

$$SeO_2 + 2PCl_3 = 2POCl_3 + Se$$

ou : $$SeO_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + SeCl_4$$

ou : $SeO_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + SeCl_4$

$H_2SeO_3$ - Acide sélénieux .- Contrairement à l'acide sulfureux, l'acide sélénieux a été isolé sous forme d'un corps solide, qui cristallise en prismes hexagonaux. Il est réduit facilement par des réducteurs en sélénium. C'est le cas de l'hydrogène ou des métaux en présence des acides, de l'$H_2SO_3$, etc.

C'est un acide plus faible que l'acide sulfureux. Il donne naissance à deux séries de sels, les sélénites neutres et les hydrogénosélénites. Certains sélénites, comme ceux de barium $BaSeO_3$ et $CaSeO_3$ sont peu solubles. Les sélénites neutres sont pour la plupart réduits par l'hydrogène en séléniures :

$$Na_2SeO_3 + 6H_2 = Na_2Se + 6H_2O$$

L'$H_2SeO_3$ est transformé en acide sélénique par des agents d'oxydation énergiques tels que l'eau de chlore ou de brome :

$$H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HCl$$

$SeO_3$- Anhydride sélénique ou trioxyde de sélénium .- On peut l'obtenir par distillation à l'abri de l'humidité d'un mélange de $K_2SeO_4$ et $SO_3$ : $K_2SeO_4 + SO_3 = SeO_3 + SO_3 + K_2O$

On arrive aussi à obtenir $SeO_3$ par déshydratation de l'$H_2SeO_4$ en présence de l'anhydride phosphorique .

C'est un solide blanc , hygroscopique. Présente des propriétés oxydantes : $2FeSO_4 + SeO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SeO_2 + H_2O$

$H_2SeO_4$ - Acide sélénique .- On peut l'obtenir soit par sa libération des sels par un acide, soit par oxydation de l'acide sélénieux par voie chimique ou par électrolyse.

$$PbSeO_4 + H_2S = H_2SeO_4 + PbS$$

$$2KMnO_4 + 5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5H_2SeO_4 + 3H_2O$$

L'acide sélénique se présente sous forme des cristaux hexagonaux. La solution concentrée est un liquide huileux possédant toutes les propriétés de l'acide sulfurique. C'est un acide fort, très hygroscopique, et dégageant beaucoup de chaleur par dilution. Il est plus oxydant que l'$H_2SO_4$ et agit comme lui sur les matières organiques qu'il détruit avec dépôt de carbone. Il dissout de nombreux métaux, souvent en étant lui-même partiellement réduit, et donne une série complete de séléniates.

On peut quand même le distinguer de l'$H_2SO_4$ par le fait qu'en solution concentrée il oxyde l'acide chlorhydrique à l'ebullition : $H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$
On peut être réduit jusqu'à l'état élémentaire.

Composés sulfo-séléniés .- L'existence de ces composés prouvent l'étroite analogie et les possibilités de remplacement mutuel du soufre et du sélénium. Ainsi , on a préparé le séléno-sulfate de de potassium, $K_2SSeO_3$, en dissolvant du sélénium dans une solution de sulfite de potassium; quelques séléno-trithionates alcalins, par exemple $K_2S_2SeO_6$ et des séléno-pentathionates, $Na_2S_4SeO_6$.
Un oxyde mixte $SeSO_3$ vert en solution, obtenu par dissolution du sélénium dans du trioxyde de soufre fondu ou de l'acide sulfurique fumant: $Se + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SeSO_3$

## LE TELLURE

Comme le sélénium, le tellure accompagne le soufre dans les minerais sulfurés , par exemple de cuivre, mais il est beaucoup moins abondants encore. Par contre on connaît plusieurs espèces minéralogiques riches en tellure comme sont les tellurures des métaux précieux. Outre le tellure natif, il y a des minéraux du groupe de la tétradymite, $Bi_2Te_2S$, la hessite $Ag_2Te$ et la petzite $Ag_3AuTe_2$ du groupe de l'argentite et encore beaucoup d'autres.

Actuellement, on retire presque tout le tellure des boues d'affinage du cuivre, Le traitement de ces boues est le même pour les deux éléments. Un oxydation, par exemple par l'acide sulfurique fumant, transforme Se et Te en dioxydes. Mais tandis que $SeO_2$ est très soluble, $TeO_2$ est peu soluble en milieu acide, ce qui en permet la séparation. On le dissout ensuite dans HCl concentré et on le réduit par un courant de $SO_2$. Le tellure précipite sous forme d'une poudre grise. Il est possible de déposer par électrolyse le tellure à la cathode.

Propriétés physiques .- Le tellure précipité puis refondu sous vide cristallise dans le système hexygonal comme le sélénium dont il est isotype.Mais on ne connaît pour le tellure que cette forme métallique, blanc d'argent. Sous forme amorphe le tellure est moins dens, mais il ne s'agit probablement que d'une densité apparente, les deux variétés ne différant que par la finesse des grains. Le tellure fond à 452° et bout à 1390°.

Propriétés chimiques .- On retrouve les composés homologues de ceux du sélénium, mais le caractère métallique est plus accentué.

L'hydrogène se combine directement au tellure à chaud; il en est de même avec les halogènes. Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène, le tellure brûle avec une flamme bleue en donnant $TeO_2$. Avec les métaux donne des tellurures. Les solutions alcalines le dissolvent à chaud en donnant un mélange de tellurure et de tellurite alcalins:

$$3Te + 6KOH = 2K_2Te + K_2TeO_3 + 3H_2O$$

$H_2Te$- Hydrogène telluré ou tellurure d'hydrogène

$H_2Te$ , composé très endothermique, ne se laisse pas préparer par synthèse directe mais se forme par réduction cathodique du tellure en solution assez concentrée d'acide sulfurique ou phosphorique maintenue à -20°. Mais il est plus pratique de partir, comme pour $H_2Se$, d'un tellurure métallique $Al_2Te_3$, préparé par union directe et que l'on décompose par HCl dilué.

$H_2Te$ est un gaz incolore, toxique mais beaucoup moins que $H_2Se$. À la lumière il se décompose, surtout quand il est humide, mais on peut le conserver à température ordinaire à l'obscurité.

Le pouvoir réducteur est plus grand que celui de $H_2Se$. Il brûle dans l'air et en solution, s'oxyde très rapidement en tellure élémentaire . C'est un acide plus fort, donnant des sels, les tellurures que l'on peut préparer par voie sèche en fondant ensemble les éléments.

Les composés halogénes du tellure appartiennent, comme ceux du sélénium aux types $TeX_6$, $TeX_4$, mais non $Te_2X_2$; On connaît, en échange $TeX_2$.

Ces corps se préparent par synthèse directe suivant les proportions respectives des halogènes et de tellure. Ils sont hydrolysés avec formation de l'acide ou oxyde correspondant du tellure.

<u>Composés oxygénés du tellure</u> .- Les oxydes du tellure montrent l'accentuation du caractère métallique qui entraîne la stabilisation des valences inférieures. On connaît les composés suivants : TeO, $TeO_2$, $TeO_3$ et les acides $H_2TeO_3$ et $H_6TeO_6$.

<u>TeO</u>, poudre noire amorphe, peu stable, obtenue en décomposant dans le vide le composé $TeSO_3$ .

<u>$TeO_2$</u>, le plus stable, prend naissance par combustion du tellure a l'air. C'est un solide blanc, possédant une structure analogue à celle de $SeO_2$, mais presque insoluble. C'est un oxyde amphotère. Il se dissout dans les alcalis en donnant des tellurites, tel que $K_2TeO_3$. Il absorbe d'autre part HCl en donnant à 0° un composé que l'on formule $TeO_2.2HCl$ ou $TeOCl_2.H_2O$ . Il est réduit par l'hydrogène, le carbone, en formant le tellure métallique.

Les tellurites sont décomposés par les acides, même dilués qui précipite l'oxyde $TeO_2$ hydraté. L'acide lui-même est mal connu. Il se décompose dès 40° en $TeO_2$ et $H_2O$.

<u>$TeO_3$</u>, c'est une poudre cristalline orangée, obtenue par déshydratation de l'acide tellurique au-dessus de 300°. Il est pratiquement insoluble dans l'eau. L'acide lui-même résulte de l'action des oxydants forts (chlore, eau régale, acide chlorique) sur l'acide tellureux ou sur le tellure. Par évaporation sous vide et refroidissement, il cristallise sous la forme de $H_6TeO_6$ ou $Te(OH)_6$ dont on connaît deux formes, cubique est monoclinique.

$$Te + HClO_3 + 3H_2O = H_6TeO_6 + HCl$$

$$5H_2O + 3H_2TeO_3 + 2HNO_3 = 3Te(OH)_6 + 2NO$$

Les rayons X montrent l'existence du radical octaédrique $TeO_6$ dans les cristaux. On connaît des sels neutres , $Ag_6TeO_6$, $Hg_3TeO_6$

ce qui signifie que c'est un acide hexabasique. Vers 140°, l'acide orthotellurique perd de l'eau, en formant $H_2TeO_4$, acide metátellurique qui est polymerisé. On le connaît aussi sous le nom d'acide allotellurique. Il paraît que leur structures sont différentes. On connaît aussi des tellurates de formule $M^I_2TeO_4$, analogue à celle des sulfates et séléniates mais non isotypes de ceux-ci. On les obtient en général par voie seche, en fondant un tellurite avec du nitrate de potassium ou du peroxyde de sodium, ou par voie humide en traitant une solution alcaline de tellurite par un courant de chlore.

La tendance à la polymérisation de l'acide tellurique se maineste par l'existence de polytellurates tels $K_2Te_2O_7$, $K_2Te_4O_{13}$

L'acide tellurique et les tellurates sont des oxydants plus fortá que les composés correspondants du sélénium.

En particulier, les sels sont directement réduits à l'état du tellure par $SO_2$ et à l'état de tellurite par HCl bouillant.

L'oxyde mixte $TeSO_3$, analogue à $SeSO_3$ , se prépare en dissolvant du tellure dans $SO_3$ fondu. Il paraît assez stable à température ordinaire. L'eau le décompose en acide sulfurique et tellure élémentaire.

# LA FAMILLE DE L'AZOTE

VUE D'ENSEMBLE .- Les components de ce groupe sont : l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

On observe ici, comme d'ailleurs dans les autres groupes, une transition continue des propriétés de l'azote au bismuth.

Le tableau 14 résume les principales caractéristiques physiques et chimiques des éléments de cette famille.

Tableau 14 Caractéristiques physiques et chimiques

| Elément | Azote | Phosphore | Arsenic | Antimoine | Bismuth |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr.atomique | 7 | 15 | 33 | 51 | 83 |
| Masse atomique | 14,007 | 30,973 | 74,921 | 121,75 | 208,98 |
| Densité du solide (variété stable) | 1,02 (-250°) | 2,3 | 5,7 | 6,7 | 9,8 |
| F°C/1 atm. | -210 | 44,1 | Subl 450 | 630 | 271 |
| Eb°C/1 atm. | -195,8 | 280 | " | 1640 | 1560 |
| Volume atomique | 15,7 | 13,5-17 | 13-16 | 18 | 21 |
| Electronégativité (P) | 2,9 | 2,1 | 2,0 | 1,8 | - |
| Tension d'ionisation en V M – $M^+$ | 14,5 | 10,3 | 10,5 | 8,5 | 8,0 |
| Stabilité de degré d'oxydation -3 | | Décroît → | | | |
| Stabilité de degré d'oxydation +5 | | Décroît → | | | |
| Caractère de $M_2O_3$ | Acide | Acide | Acide | Amphothère | Basique |
| Acidité de $M_2O_5$ | | Décroît → | | | |

On remarque dans ce tableau :

- l'augmentation du caractère métallique de l'élément avec son numéro atomique. - Alors que l'azote est un élément non métallique, le phosphore possède déja une variété metallique. Pour l'arsenic et l'antimoine, au contraire, c'est la variété non métallique qui est instable. Pour le bismuth, on ne connaît qu'une variété métallique. L'azote est très électronégatif, n'étant surpassé que par l'oxygène et le fluor.

L'azote est un gaz stable peu réactif. Le phosphore, est instable et très réactif . L'azote forme des molécule simples, diatomiques, tandis que le phosphore et l'arsenic forment des molécules tetra-atomiques. Ce phénomène est valable aussi pour leurs composés. La tendance de se polymériser explique les irrégularités dans la variation de températures de fusion et d'ébullition.

La configuration électronique de ces éléments est $ns^2np^3$. Ils peuvent aquerir trois électrons pour former l'ion $X^{3-}$, mais ce processus est très difficile à se produire. Un tel type d'ion n'existera jamais en solution aqueuse. Les ions $X^{3-}$ semblent exister dans les nitrures, phosphures et arséniures de métaux fortement électropositifs à l'état solide ou fondu.

Les potentiels d'ionisation, élevés pour azote et phosphore, décroissent lentement quand le numéro atomique croît. L'écran constitué par les électrons des couches profondes permet l'extraction des électrons "p" ; c'est ainsi que la liaison dans $SbCl_3$ et $BiCl_3$ est à forte participation ionique et que des ions $Sb^{3+}$ et $Bi^{3+}$ existeront en solution.

La covalence normale de ces éléments est trois, grâce à la mise en commun de leurs électrons "p", les composés correspon-

dants ayant une structure pyramidale triangulaire. Si on entraîne aussi le couple électronique $ns^2$, on obtient des composés à une structure bipyramidale triangulaire centrée sur l'élément coordinateur M . Mais cette 5-ème valence se manifeste assez rarement; elle en est empêchée, en particulier, par les dimensions trop faibles de l'atome M ou par les dimensions trop grandes des atomes et des radicaux qui lui sont associés . Il y en a des composés $MX_5$ (X = halogène). L'azote est trop petit pour jouer le rôle d'élément pentacovalent; le bismuth est trop volumineux pour retenir les électrons des liaisons.

Après échange de trois liaisons de covalence, l'élément dispose d'un doublet électronique qui pourra être donné à un accepteur (oxygène, $H^+$, métaux de transition). L'élément atteint ainsi une coordinence de 4. C'est le cas de composés oxygénés (oxyacides) de l'ion $MH_4^+$. La stabilité de l'ion $MH_4^+$,"onium" diminue de l'azote vers bismuth, ainsi que le caractère basique des composés $MH_3$.

La transition du caractère métalloïdique au caractère métallique se manifeste encore dans les propriétés des dérivés halogénés. Ainsi , $NCl_3$ est fort instable, $PCl_3$ est exothermique et présente des propriétés d'un chlorure acide, $BiCl_3$ est un sel.

Le caractère acide des oxydes et des oxyacides s'attenue régulièrement; ceux de l'azote et du phosphore sont des acides forts, ceux qui dérivent de l'arsenic et de l'antimoine sont amphotères, tandis que l'oxyde de bismuth est basique.

Les acides des valences supérieures sont plus forts que ceux ou les éléments sont dans l'état de valence inférieure.

# L'A Z O T E

Le terme azote vient du grec qui signifie gaz qui n'entretient pas la vie.

L'azote est le constituant principal de l'atmoshère terrestre dont il représente sensiblement les 4/5. Il existe, à l'état élémentaire dans la plupart des gaz naturels (associés aux sources minérales, aux volcans et aux terrains pétrolières) en proportion variable pouvant dépasser 95% et dans les gaz des cokerie.

À l'état combiné, l'azote est representé dans le monde minéral par des nitrates métalliques (nitrates de Chili) et par fois des sels d'ammonium, produits d'émanations volcaniques ou de dégradation de protéines animales. Dans l'atmosphère existent aussi des traces de divers oxydes d'azote qui se retrouvent dans l'eau de pluie sous forme de nitrites et nitrates.

L'azote est un constituant essentiel des cellules vivantes.

<u>Préparation de l'azote</u>

Le but de la préparation peut être :

- soit d'obtenir un gaz où sont tolérés les gaz rares;
- soit d'obtenir un gaz pur.

Dans le premier cas, il s'agit d'une préparation industrielle qui peut se realiser en éliminant l'oxygène de l'air avec un métal (Cu) ou avec le carbone. Ces techniques sont actuellement éliminées. Le procédé utilisé est celui par distillation fractionnée de l'air liquide. L'azote ainsi obtenu contient les divers gaz rares de l'air. On arrive par d'autres distillations effectuées sur le mélange, d'obtenir un azote presque depourvu de gaz rares.

La préparation de l'azote chimiquement pur exige l'utilisation

d'un de ses dérivés définis. La plupart des méthodes reviennent à l'oxydation de l'ammoniac ou à la réduction des composés oxygénés. Comme la réduction des composés oxygénés ne conduit toujours quantitativement à l'azote élémentaire, aussi pratiquement, toutes les méthodes de préparation d'azote chimique part de l'$NH_3$.

$$2NH_3 + 3O = N_2 + 3H_2O$$

Comme oxydant, on peut utiliser le chlore, le brome, une solution d'hypochlorite alcalin ou le chlorure de chaux.

La méthode la plus simple consiste encore à utliser l'azotite d'ammonium qu'on le chauffe vers $70^{o}$:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Une telle réaction d'oxydo-réduction interne on observe avec le dichromate d'ammonium :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

Dans tous ces procédés, l'azote dégagé peut contenir des traces d'oxydes $N_2O$ et NO. Un passage sur du cuivre au rouge les élimine complétement.

Propriétés physiques.- Dans les conditions normales, l'azote est un gaz incolore, inodor et sans saveur. Peu soluble dans l'eau. Molécule très stable, diatomiques, diamagnétique.

La liaison entre atomes est une covalence triple, la distance N-N est de 1,095 Å. A $5000^{o}$ ce n'est que 26% dissociée en atomes. La température de liquéfaction est $-193^{o}$.

Propriétés chimiques .- L'azote a longtemps paru dénué d'activité chimique, malgré son affinité réelle pour un assez grand nombre d'autres éléments. Cette opinion paraissait corroborée par la rareté relative des composés naturels.

Il faut pas considérer l'azote inactive. Il entre en combinaisons avec d'autres éléments en présence de catalyseurs ou par augmentation de la température , susceptibles de l'activer ou de l'amener à l'état atomique . Il faut encore l'utiliser au moment où il est libéré de certains de ses combinaisons, comme l'$NH_3$. Une fois combiné, les composés sont bien stables.

L'azote se combine directement et réversiblement vers 400-600° à l'hydrogène, sous l'action d'un catalyseur et d'une pression élevée, en donnant l'ammoniac :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2.11 \text{ kcal}$$

L'azote réagit sur l'oxygène à la température de l'arc électrique conduisant à la formation de petites quantités d'oxydes d'azote. $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 2.21 \text{ kcal}$

Il n'est pas certain que le carbone se combine à l'azote pour donner le cyanogène. Mais la réaction se produit dans l'arc électrique en présence d'hydrogène ou d'hydrures de carbone et constitue une méthode industrielle de synthèse de HCN :

$$H_2 + N_2 + 2C \rightleftharpoons 2HCN$$

$$2CH_4 + N_2 \longrightarrow 2HCN + 3H_2$$

L'azote réagit avec les métaux en donnant des nitrures. Le lithium, lentement, dès la température ordinaire, le magnésium au rouge, permettent d'absorber l'azote d'un mélange gazeux. D'autes métaux (Al, métaux des terres rares, Ti, V, Mn, etc) conduisent aussi à des nitrures , à des températures élevées. On peut obtenir ces nitrures par action de l'azote à haute température sur un mélange d'oxyde métallique et de carbone :

$$Al_2O_3 + N_2 + 3C = 3CO + 2AlN$$

Certaines combinaisons carbonées (ou siliciées) des métaux fixent l'azote, seules ou en présence de carbone, en conduisant notamment aux cyanures et à la cyanamide :

$$M_2CO_3 + 4C + N_2 = 3CO + 2MCN$$

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

$$CaSi + N_2 = CaSiN_2$$

Les combinaisons de l'azote et des métaux se rattachent à trois groupes distincts : dans le premier groupe, le métal est uni au radical monovalent $N_3^-$ sous forme de sel ionisable; il y a des azotures dérivés de l'acide azothydrique $HN_3$, fort instable, explosif.

Dans le deuxième groupe sont les dérivés de substitution de l'ammoniac : amides métalliques ou amidures contenant le radical $NH_2$ ; imides ou imidures ayant le groupe divalent NH ; nitrures métalliques qui contiennent l'azote trivalent, $N^{3-}$.

Les nitrures resultent parfois de la pyrogénation des amidures et imidures obtenus par double décomposition. Cette transformation est parfois spontanée :

$$3Hg(NH_2)_2 \longrightarrow Hg_3N_2 + 4NH_3$$

Mais il y a un grand nombre des métaux qui se combinnent directement à l'azote. Avec le lithium, la réaction débute à la température ordinaire. Pour les autres la réaction s'effectue à des températures élevées ( vers 1000°). Les réactions peuvent être catalysées par des impuretés. On peut remplacer le métal par son amalgame (Ca,Ba,Mn), par un mélange d'oxyde et de carbone (Al,Mg, Bi,V), de l'oxyde et de Mg ou d'Al (ou des métaux rares).

Dans ces préparations, l'azote lui aussi peut être remplacer par l'ammoniac et même, pour certains cas, l'ammoniac réagit sur le métal et, à la température moins élevée, comme si l'azote libéré au contact du métal par la dissociation du composé hydrogéné se trouvait dans un état actif special (exemple , atomique). C'est le cas des nitrures $Mn_3N_2$,$Fe_2N$, etc.

Les nitrures sont en général dissociés par la chaleur. L'eau peut les hydrolysés avec formation d'oxyde et d'ammoniac:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

Dans ces nitrures on peut considerer que la liaison M-N est prépondérente ionique . Dans les nitrures de Si ou de B (BN,SiN) la contribution de la covalence est rémarquable. Sont des abrasifs.

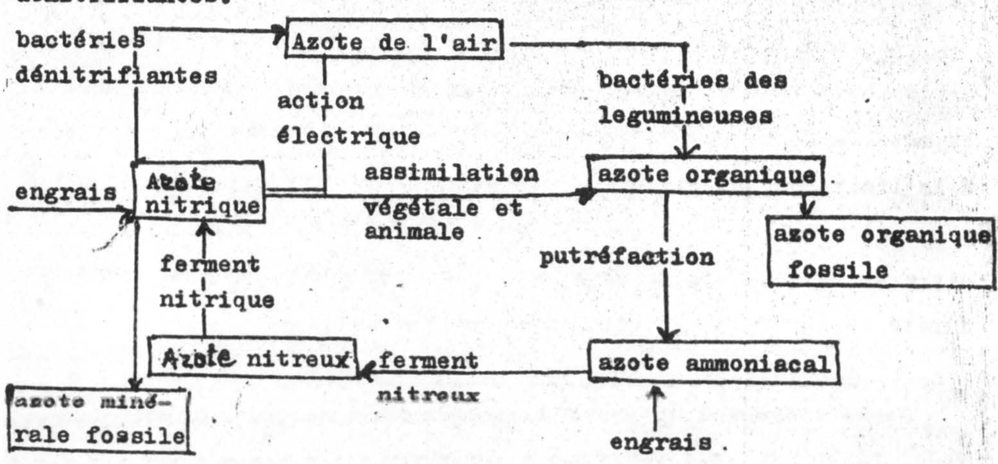
Les métaux de transition forment avec l'azote des nitrures d'insertion . Cela signifie que l'azote est inséré dans la maille du métal à la faveur de sa petitesse rélative. La maille métallique à la limite de saturation par insertion, contient généralement un atome d'azote par un atome de métal (MN), mais il y a aussi des nitrures tels que $Fe_2N$, $Fe_4N$, etc. Ces nitrures ont une grande dureté et une faible fusibilité (TiN,ZrN,TaN).

Le cycle de l'azote dans la nature

Comme l'oxygène, l'azote décrit dans la nature un cycle continu. La grande réserve d'azote est évidemment constituée par l'atmosphère, mais sauf exception, les êtres vivants ne peuvent fixer cet azote élémentaire pour former des protéines indispensables à leur vie (azote organique). En fait, les plantes et, par elles, les animaux, ne peuvent utiliser que l'azote se trouvant dans le sol sous forme nitrique. Cet azote résulte de l'oxydation

des matières ammoniacales (azote ammoniacal) par certaines bactéries, dont il existe deux types : les ferments nitreux transformant l'azote ammoniacal en nitrites et les ferments nitriques qui transforment les nitrites en nitrates. Les matières ammoniacales elles-mêmes proviennent de la putréfaction des restes d'organismes vivants et de leurs produits d'excrétion.

Une partie d'azote peut d'ailleurs sortir du cycle. Il est parfois stocké sous forme de depôt de nitrate formé au cours des temps géologiques dans des condititons particulières (azote fossile minérale). Il peut être aussi perdu sous forme d'azote élémentaire par l'action sur l'azote nitrique du sol de bactéries dénitrifiantes.




Par contre, de l'azote atmosphérique peut être entrer dans le cycle, soit sous forme de nitrates ( à la suite des actions électriques des orages provoquant la formation de NO), soit sous forme organique par assimilation directe par des bactéries spéciales

associées aux nodosités existant sur les racines de beaucoup de légumineuses. L'equilibre entre ces différents formes de l'azote et leurs transformations mutuelles s'établit spontanément en l'absence de l'homme.

## DÉRIVES HYDROGÉNES DE L'AZOTE

On connaît des dérivés monoazotés : $NH_3$, diazotés : $N_2H_4$, triazotés : $HN_3$. On étudie ici, aussi : $NH_2OH$ à cause de sa ressemblance avec $N_2H_4$.

### Ammoniac

La présence de l'ammoniac a été soupconnée dans l'atmosphère absorbante du soleil, de Jupiter, Saturn.

On trouve de l'ammoniac dissous dans les eaux de rivière ou de mèr. Sous forme de dérivés de l'$NH_3$ dans le gypse ou des sels résultant de l'évaporation de mers anciens. Il peut résulter de l'hydrolyse par la vapeur d'eau, des nitrures. En résulte par décomposition ou putréfaction des matières organiques. Beaucoup de microorganismes le produisent comme résultat de la réduction des nitrates avec assimilation de l'azote à l'état de protéines.

Préparation de l'ammoniac .- On prépare facilement l'$NH_3$ au laboratoire, par chauffage d'un sel d'ammonium, tel que le chlorure, avec un alcali fort, comme l'hydroxyde de sodium ou de calcium :

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

Si on mélange intimemant le chlorure d'ammonium avec deux fois son poids de chaux vive ou de chaux éteinte, on obteint un courant regulier de gaz qu'on peut regler par le chauffage .
L'exces de base anhydre assure la déshydratation du gaz .

L'ammoniac gazeux est libéré en chauffant la solution concentrée (12 N) d'ammoniaque. L'hydrolyse des amides, des imides, des nitriles en milieu alcalin donne encore du gaz ammoniac.

$$Ex.\ 2M_3N_p + 3pH_2O = 2pNH_3 + 3M_2O_p$$

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

Les cyanures donnent avec de la vapeur d'eau surchauffée à 3-500° une réaction analogue, conduisant à l'ammoniac et à formiat : $MCN + 2H_2O = NH_3 + MCOOH$

C'est ce procédé de fortune auquel l'Amérique a eu recours pendant la guerre de 1914, tandis qu'en France on a utilisé la cyanamide de calcium : $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$

$CaCN_2$ on l'obtient en chauffant au four électrique, un mélange de chaux et de coke ,ce qui donne l'acétylure de calcium :

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

On fait ensuite passer sur ce carbure de l'azote , ce qui donne de la cyanamide : $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$

Synthèse de l'ammoniac .- La fabrication industrielle de l'a-l'ammoniac se fait par le procédé Haber suivant lequel on combine directement l'azote et l'hydrogène sous haute pression en présence d'un catalyseur .

La réaction de synthèse $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2 \times 11$ kcal étant réversible, exothermique et ayant lieu avec contraction du volume, le rendement en ammoniac sera accru par une baisse de température et une augmentation de pression. Il faudra donc catalyser. Les conditions pratiques sont : 4-500°, une pression de 500 atm et un catalyseur sur base de fer métallique supporté par diverses substances inertes.

Comme sources pour l'azote et l'hydrogène sont l'air et l'

l'eau. On fait passer de l'air sur le coke porté au rouge (1000°):

$$4N_2 + O_2 + 2C \rightleftharpoons 4N_2 + 2CO$$

et aussi de la vapeur d'eau sur le coke à rouge :

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

Après la purification des ces deux mélange et aussi de la conversion de l'oxyde de carbone en dioxyde de carbone par la vapeur d'eau sous pression, en prennant des proportions convenables, on obtient le mélange necessaire d'azote et d'hydrogène pour la synthèse :

$$2(2N_2 + CO) + 5(H_2 + CO) \xrightarrow[-7CO_2]{+7H_2O} 4N_2 + 12H_2$$

Les promoteurs de la synthèse sont : alumine. silice, oxyde de manganèse, etc.

Propriétés physiques de l'ammoniac.- L'ammoniac est un gaz incolore, à une odeur piquante qui irrite les yeux et les voies respiratoires. Il se dissout dans l'eau chimiquement. On peut condenser l'ammoniac par compression ou par refroidissement. L'$NH_3$ liquide est un peu plus visqueux que l'eau, à la même température. Il bout à -33°. À -34°, la température la plus basse à laquelle on puisse observer l'état liquide, la constante diélectrique est 21-23. L'$NH_3$ liquide conduit à peine le courant électrique. Le coefficient de la conductivité électrique accroît peu avec la température.

On admet un equilibre ionique du type :

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

qu'on peut le mettre en évidence par des réaction "d'ammoniolyse" semblables à celles d'hydrolyse :

$$KBr + 2NH_3 = KNH_2 + NH_4Br$$

$NH_3$ liquide possède un pouvoir ionisant marqué et le transport des ions dans un champ électrique, y est rapide, plus rapide que dans l'eau, sans doute à cause d'une solvatation plus faible. On peut donc réaliser dans l'$NH_3$ liquide des réactions de double décomposition, par exemple des azotates et des iodures plus solubles et on les opposera à un sel d'ammonium de l'anion qu'on désire associer au cation du premier. On obtiendra donc, sous forme de précipité tel sel trop soluble dans l'eau pour pouvoir s'en séparer ou tel sel hydrolysable, et par conséquent difficile à préparer par voie humide. Par exemple, la précipitation du sulfure de calcium à partir d'une solution ammoniacale d'azotate et une de sulfure d'ammonium; du chlorure de calcium anhydre, à partir de l'azotate de calcium et du chlorure d'ammonium.

On peut parfois renverser le sens usuel des précipitations de la voie aqueuse. Ainsi :

$$2AgBr + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaBr_2 + 2AgNO_3$$

L'ammoniac liquide possède également le pouvoir de dissoudre les métaux alcalins et alcalino-terreux, en donnant des solutions bleues de conductivité électrique extrêmement grande, possédant un reflet métallique. Ces solutions se décomposent lentement avec dégagement d'hydrogène et donnent naissance à des amidures . Cette décomposition peut être accelérée par le noir de platine, l'oxyde ferrique, les amidures. Le processus prend donc une allure autocatalytique. La conductivité électrique peut être expliquer par un mécanisme comme le suivant :

$$M \rightarrow M^+ + e \;;\; e + NH_3 \rightarrow NH_2^- + H \;;\; 2H = H_2$$

et finalement $M^+ + NH_2^- = MH_2$

On peut donc considerer l'ammoniac liquide un milieu optime pour effectuer des synthèses speciales, impossible de les réaliser dans l'eau.

Par refroidissement avancé, l'$NH_3$ peut être solidifié, le point de fusion étant $-78^o$. La molécule a une structure de pyramide triangulaire.

Propriétés chimiques .- On peut envisager plusieurs types de réactions qu'on donne l'ammoniac : réactions de réduction, réactions de substitution, réactions d'addition, caractère basique, caractère acide, rôle de ligand.

Propriétés réductrices - L'ammoniac brûle dans l'oxygène. En absence d'un catalyseur, on obtient un mélange d'azote et de vapeur d'eau : $2NH_3 + 3/2O_2 = 3H_2O + N_2$ ou

$$2NH_3 + 2O_2 = N_2O + 3H_2O$$

On forme ainsi des mélanges détonants.

En présence de certains catalyseurs (platine noir spongieux, par exemple), on obtient l'oxyde d'azote NO :

$$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$$

Bien menée, cette réaction est presque quantitative; on l'utilise pour preparer l'acide nitrique.

L'ozone réagit sur l'$NH_3$ gazeux en présence des traces d'eau en formant d'azotate :

$$4NH_3 + 4O_3 + 2H_2O = 2NH_4NO_3 + 4O_2$$

L'eau oxygénée transforme l'$NH_3$ en acide azoteux ou en azotite d'ammonium : $2NH_3 + 3H_2O_2 = NH_4NO_2 + 4H_2O$

Les halogènes réagissent sur $NH_3$ gazeux ou en solution :

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$$

Cette expérience , si les components sont gazeux, doit être menée avec prudence, car si le chlore ne s'enflamme pas immédiatement, il peut se former du trichlorure d'azote $NCl_3$, explosif.

L'expérience ne présente par contre aucun danger lorsque l'on opère en solution et l'on peut mettre en evidence l'azote.

Les cristaux d'iode introduits dans de l'ammoniaque à 20%, se délitent rapidement en donnant un precipité noir amorphe. Tant qu'il est humide, ce produit peut être manipulé sans danger, mais séché, il détone sous l'influence du choc ou du frottement le plus léger: $5NH_3 + 3I_2 = NI_3.NH_3 + 3NH_4I$ ,

Beaucoup de réaction produites par l'hydrogène peuvent l'être par l'ammoniac. Il en est ainsi avec le oxydes faciles à réduire PbO, $Fe_2O_3$, CuO, NiO, etc.

$$2NH_3 + 3CuO = 3H_2O + N_2 + 3Cu$$

Réactions de substitution .- Le potassium et le sodium chauffés à 400° dans un courant de gaz ammoniac donne un produit blanc cristalline, l'amidure alcalin :

$$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2H_2$$

En chauffant plus haut, on arrive à substituer trois Na aux trois H de $NH_3$. L'amidure et le nitrure traités par l'eau s'hydrolysent en donnant de la soude et de l'ammoniac :

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$$

L'amidure chauffé à 900° avec du charbon de bois donne le cyanure:

$$NaNH_2 + C = NcCN + H_2$$

L'action des métaux alcalino-terreux est un peu différente de celle des alcalins. Il y a dès la température ordinaire, formation d'un produit d'addition coloré en bleu violet, $Ca.nNH_3$, puis par

élévation de la température , on obtient l'amidure $Ca(NH_2)_2$ peu stable, puis le nitrure $Ca_3N_2$, le même qu'on peut obtenir en chauffant le calcium dans l'azote.

Les amidures alcalins sont solubles dans l'ammoniac liquide, ainsi que de nombreux sels de métaux lourds. On peut ainsi précipiter d'amidures ou d'imidures qui ne se forment pas directement:

$$KNH_2 + AgNO_3 = AgNH_2 + KNO_3$$

$$2KNH_2 + PbI_2 = 2KI + NH_3 + PbNH$$

L'hydrogène de l'ammoniac peut être remplacer aussi par des halogènes, en obtenant des produits de substitution du type général $NH_{3-n}X_n$.

À côté de ces produits de substitution minéraux, on connaît aussi des amines, imines et amides organiques qui sont des produits de substitution de l'hydrogène par des radicaux organiques.

Produits d'addition et complexes .- L'ammoniac forme avec de nombreux composés métaloïdiques et métalliques des composés d'addition, de stabilité variable. Par exemple, $PCl_3.8NH_3$ , $PCl_3.5NH_3$, $SbCl_5.6NH_3$, $CaCl_2.8NH_3$ , $AgNO_3.2NH_3$,etc. On les appelle souvent "ammoniacates", mais il n'y a aucun rapport constant entre le nombre des molécules d'$NH_3$ et le nombre d'atomes métalliques dans les combinaisons. Ces ammoniacates mis en solution dans l'eau conduisent simplement à une solution d'ammoniaque et du sel.

L'ammoniac peut jouer aussi le rôle de "coordinat" dans des composés qu'on les nome "ammines" et qui sont des composés de coordination. Presque tous les métaux, sauf apparemment les alcalins, possèdent des dérivés amminés. L'exemple le plus célèbre est celui des ammines du cobalt, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, etc.

On peut avoir des composés ou s'établissent des liaisons covalentes datives entre l'ammoniac et des molécules possédant une lacune électronique, par exemple $BH_3$ , $BH_3.NH_3$ formé, est assez stable.

Propriétés basiques de la solution d'ammoniac .- La solution aqueuse de l'ammoniac (ammoniaque) présente un caractère nettement basique, avec un pH de 11,35 pour une concentration correspondant à N/10, la soude et la potasse ayant sensiblement 13 pour cette même concentration . Le pK correspondant à l'équilibre : $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ est de 9,2. C'est donc une base faible. La chaleur de neutralisation par les acides forts est de 12,27 kcal, au lieu de 13,7 kcal pour les bases fortes. Cependant, malgré ses ananlogies avec les bases alcalines, la solution de $NH_3$ est en premier lieu une solution d'un gaz dans l'eau . Ce gaz n'est que partiellement hydrolysé avec formation d'ions $NH_4^+$ et $OH^-$ et, lorsqu'on élimine de l'ammoniac, l'équilibre se rétablit au détriment des ions : $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

Sels d'ammonium .- Les sels d'ammonium se rapprochent beaucoup des sels des métaux alcalins au point de vue cristallin et chimique.

D'une solubilité comparable aux dérivés correspondants alcalins, ils donnent fréquemment avec eux des cristaux mixtes et les remplacent isomorphiquement dans un grand nombre de sels doubles: azotates, phosphates, aluns, sulfates.

Les sels d'ammonium des monoacides ont une solubilité plus grande dans l'eau en présence de l'$NH_3$; c'est le contraire pour les sels des polyacides.

Contrairement aux autres sels, ceux de l'ammonium s'obtiennent

par coordination ou addition simple de l'$NH_3$ aux acides ; la faiblesse de la base donne lieu souvent à une hydrolyse marquée en solution aqueuse.

À l'état sec, les sels d'$NH_4$ se dissocient facilement en régénérant l'ammoniac et, leur volatilité fréquente n'est que le résultat de la vaporisation indépendante des leurs constituants :

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

Lorsque l'anion est oxydant, il arrive souvent qu'une réaction secondaire se produise au détriment de l'ammoniac, qui se transforme en azote, parfois avec explosion :

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^\circ} N_2O + 2H_2O \;;\quad NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2 + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

D'autres sels, tels que ceux qui proviennent d'un acide oxygéné faible, se décomposent d'une autre manière :

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

## HYDROXYLAMINE , $NH_2OH$

Préparation . - Théoriquement l'hydroxylamine résulte par la substitution d'un hydroxyle OH à un hydrogène de l'ammoniac. Le degré d'oxydation de l'azote est donc -1. On pourrait également le considerer comme provenant du remplacement d'un H de l'eau par le radical $NH_2$.

Pratiquement on l'obtient comme produit de la réduction des composés oxygénés de l'azote. L'$NH_2OH$ a été obtenue par Lossen par action de l'hydrogène naissant sur l'oxyde NO. De l'étain en poudre est introduit dans une solution chlorhydrique ou l'on fait barboter le gaz NO. Le tétrachlorure de platine catalyse la réaction : $NO + 3H = NH_2OH$

Après élimination de l'étain sous forme de sulfure et évaporation de la solution à la température ordinaire, on obtient les cristaux de "chlorhydrate d'hydroxylamine" $NH_2OH.HCl$ ou chlorure d'hydroxylammonium, $NH_3OHCl$.

Le rendement est meilleur quand on opère par réduction cathodique de l'acide nitrique . On utilise, à cet effet, une solution aqueuse contenant 50% d'acide sulfurique et 10% d'acide nitrique.

$$NO_3^- + 7H^+ + 6e \longrightarrow NH_2OH + 2H_2O$$

L'hydroxylamine obtenue est combinée à l'acide sulfurique sous forme de $NH_2OH.H_2SO_4$, sulfate d'hydroxylamine.

Une autre préparation consiste à traiter à 0° par un courant de $SO_2$, une solution de nitrite de potassium tamponnée par de l'acétate de potassium. Il se forme un sel peu soluble, l'hydroxylimidodisulfate de potassium $K_2[N(SO_3)_2OH]$ .

$$2SO_2 + KNO_2 + CH_3COOK + H_2O = K_2[N(SO_3)_2OH] + CH_3COOH$$

Ce sel s'hydrolyse avec facilité en milieu acide, en formant, par exemple, chlorhydrate d'hydroxylamine qui peut se conserver indéfiniment à l'état solide.

$$K_2[N(SO_3)_2OH] + 2H_2O = NH_2OH + 2KHSO_4$$

$$NH_2OH + HCl = NH_2OH.HCl$$

Par hydrolyse des dérivés nitrés aliphatiques, on obtient aussi l'ion hydroxylammonium:

$$CH_3NO_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH + NH_3OH^+$$

Propriétés physiques de l'hydroxylamine .- L'$NH_2OH$ anhydre se présente sous forme des cristaux transparents, système rhomboèdrique. Le point de fusion n'est pas net (32-35°) et celui d'ébullition , 57-58°, sous 22 mm Hg. Aux pressions élevées, elle

peut exploder. Soluble dans l'eau en toutes proportions et dans l'alcool. La solution aqueuse est conductrice, même quand on fait abstraction de la décomposition lente et des réactions sécondaire d'oxydation et de réduction aux électrodes. La solution d'$NH_2OH$ est faiblement alcaline.

Comme l'$NH_3$ liquide, l'$NH_2OH$ fondue dissout un assez grand nombre de sels et tout particulièrement les iodures, bromures et cyanures alcalins.

On lui attribue deux structures tautomères, qui explique les propriétés oxydantes et réductrices:

```
H                     H       H
  \                     \   /
    N - OH                N
  /                     /   ↘
H                     H       O
     (I )                (II)
```

Mais les méthodes de diffraction de rayons X ne permettent pas de choisir quelle est la forme qui prédomine dans le système , à cause de l'impossibilité de répérer l'hydrogène.

Les études spectroscopiques dans IR, on rélevaient la présence de deux isomères, cis et trans, pour la première formule:

```
H                     H
  \                     \
    N                     N
  /  /                  /  /
H   /                 H   /
   O - H              H - O
```

Propriétés chimiques .- L'hydroxylamine se rapproche beaucoup de l'ammoniac par ses propriétés acido-basiques et par la formation des produits d'addition. Mais , le degré d'oxydation -1 de l'azote fait qu'elle réagit aussi comme oxydant.

En solution aqueuse , elle se comporte comme une base, non pas à cause du radical OH qui remplace un H de $NH_3$, mais par celui qu'elle fixe en s'hydrolysant :

$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons [NH_3OH]OH \rightleftharpoons (NH_3OH)^+ + OH^-$$

Il y a donc formation d'ion hydroxylammonium, $NH_3OH^+$.

L'$NH_2OH$ , par l'hydrogène du radical OH, se comporte quelques fois comme un acide, auquel correspondent des sels explosifs, facilement hydrolysés. Le sodium réagit avec incandescence sur l'$NH_2$-OH anhydre; mais, en partant d'une solution ethérée, on obtient $NH_2ONa$, une masse blanche qui prend feu à l'air. Avec le calcium il y a formation de $(NH_2O)_2Ca$, etc.

<u>Action réductrice</u> .- Les solutions d'hydroxylamine et de ses sels sont réductrices. Les sels d'argent, d'or, de mercure, sont réduits dès la température ordinaire avec précipitation du métal :

$$HgCl_2 + 2NH_2OH = Hg + N_2 + 2HCl + 2H_2O$$

Les permanganates et les chromates le sont également à froid:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10NH_2OH = 5N_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 18H_2O$$

Les sels cupriques sont réduits en solution alcaline (liqueur de Fehling) : $Cu(OH)_2$ passe à l'état d'oxyde cupreux $Cu_2O$. Cette réactions est très sensible :

$$2NH_2OH + 4CuSO_4 + 8NaOH = Cu_2O + 8H_2O + Na_2SO_4 + N_2$$

Les halogènes réagissent avec violence et enflamme l'$NH_2OH$ anhydre

$2NH_2OH + Cl_2 = N_2 + 2HCl + 2H_2O$ ou avec l'iode il y a formation soit de $N_2O$ soit de NO :

$$2NH_2OH + I_2 = N_2O + 2HI + 2H_2O$$

L'oxydation de l'hydroxylamine se manifeste dèja au contact de l'air, quand la substance est divisée par impregnation de matières fibreuses; dans l'oxygène il y a même inflammation :

$$2NH_2OH + 1/2O_2 = N_2 + 3H_2O$$

L'$H_2O_2$ , même diluée, conduit à l'$HNO_3$:

$$NH_2OH + 3H_2O_2 = HNO_3 + 4H_2O$$

Action oxydante .- En présence de **réducteurs particulièrement énergiques**, sels de chrome (II) ou de titane (III), anhydride sulfureux, azotites, l'hydroxylamine joue le rôle d'oxydants et passe à l'état de sel d'ammonium ou d'ammoniac .

$$2TiCl_3 + 2HCl + (NH_3OH)Cl = 2TiCl_4 + NH_4Cl + H_2O$$

$$SO_2 + NH_2OH + H_2O = NH_3 + H_2SO_4$$

$$NaNO_2 + NH_2OH = NaNO_3 + NH_3$$

Produits d'addition .- Ce sont des complexes hydroxylaminés analogues aux composés correspondants de l'ammoniac, mais moins stables, comme : $[Zn(NH_2OH)_4]Cl_2$, $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$ , etc.

## L'HYDRAZINE

En remplacant le radical univalent $NH_2$ à un hydrogène de l'ammoniac, on obtient la molécule $NH_2-NH_2$ que l'on désigne sous le nom d'hydrazine.

Préparation .- On peut partir d'une nitrozo- ou nitroamine que l'on réduit pour faire apparaître le groupe $NH_2$.

La guanidine nitrée, puis réduite, fournit l'aminoguanidine que l'hydrolyse alcaline décompose :

$$\underset{\text{guanidine}}{HN=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}} \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{nitrate de guanidonium}}{HN=C\begin{matrix}NH_3^+NO_3^-\\NH_2\end{matrix}} \xrightarrow{Na/Hg} \underset{\text{aminoguanidine}}{HN=C\begin{matrix}NH-NH_2\\NH_2\end{matrix}} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{2NaOH + H_2O} Na_2CO_3 + 2NH_3 + NH_2-NH_2$$

Rachig l'a préparé à partir de l'ammoniac en passant par la chloramine $NH_2Cl$. Ce composé instable réagit sur $NH_3$ et l'hyrazine formée se combine à l'HCl en formant le chlorure d'hydrazi-

nium : $Cl_2 + NaOH = NaClO + HCl$

$NaClO + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$

$NH_2Cl + NH_3(exces) + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

$NH_2NH_2 + HCl = N_2H_5Cl$

Cette dernière transformation se produit même en milieu de réaction : $NH_2Cl + NH_3 = NH_2\text{-}NH_2.HCl$

Pour éviter aussi la décomposition de l'$N_2H_4$ en $N_2$, par la réaction : $NH_2\text{-}NH_2 + 2NH_2Cl = 2NH_4Cl + N_2$. Rachig a augmenté la viscosité du liquide par addition de colle ou de gélatine.

On sépare en général l'hydrazine en la faisant cristalliser sous la forme de sulfate peu soluble en milieu de réaction. Le sulfate est le sel d'hydrazine le plus employé, le seul que l'on trouve couramment dans le commerce. En le chauffant avec une solution de base alcaline, on obtient l'hydrate $N_2H_4.H_2O$, qui fond à $-40^o$ et bout vers $118^o$. Pour préparer l'hydrazine anhydre, il convient de chauffer son sulfate cristallisé avec de l'alcoolate de sodium :

$$N_2H_4.H_2SO_4 + 2C_2H_5ONa = Na_2SO_4 + 2C_2H_5OH + N_2H_4$$

Propriétés physiques .- L'hydrazine anhydre est un liquide corrosif, incolore, d'une faible odeur de poisson avarié. La densité 1,014 , est un peu supérieure à celle de l'eau. La chaleur de vaporisation moléculaire dans les conditions normales est très élevée (10 kcal) qui est en faveur d'une association moléculaire . La constante diélectrique est aussi élevée (53), ce qui facilite la dissolution des sels tels que NaCl, KCl, KBr, les solutions étant conductibles. Le haut point d'ebullition et la forte viscosité impliquent aussi une association moléculaire par

liaisons hydrogène; c'est pour cela que la molécule est rigide. (Il n'y a pas de rotation autour de la liaison N-N).

$$\begin{array}{ccc} H & H & H \\ & \diagdown N \diagup \!\!\!\longrightarrow\!\!\! & N \\ & & H \end{array}$$

<u>Propriétés chimiques de l'hydrazine</u> .- Par analogie avec l'ammoniac et l'hydroxylamine, on peut grouper les propriétés de l'hydrazine de la façon suivante :

a) En solution aqueuse, elle se comporte comme une base faible

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5OH \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$$

Le pK correspondant à l'équilibre : $N_2H_4 + H^+ \rightleftharpoons N_2H_5^+$, est 7,9. L'hydrate qu'elle forme $N_2H_4.H_2O$ n'est autre que la base elle-même $N_2H_5OH$ ou hydroxyle d'hydrazinium.

Dans certains cas, l'hydrazine manifeste une seconde fonction basique, beaucoup plus faible que la première et on connaît des sels du type $N_2H_6Cl_2$ ou $[NH_3-NH_3]Cl_2$, mais très instables.

b) Le caractère essentiel de l'hydrazine est d'être réductrice. Le mélange de vapeurs d'$N_2H_4$ et d'$O_2$, qui est explosif, donnent une chaleur de 138 kcal/mol :

$$N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2 + H_2O(g)$$

Son emploi comme combustible de fusée suscite un grand intérêt. Il est alors associé à un oxydant comme le peroxyde d'hydrogène ou le dioxyde d'azote et constitue un "propergol".

L'ozone l'oxyde jusqu'à l'acide azothydrique:

$$3N_2H_4 + 5O_3 = 2HN_3 + 5H_2O + 5O_2$$

La plupart des oxydants agissent violemment sur l'$N_2H_4$ pure ou sur l'hydrate; il y a formation d'eau et d'azote. En solution on obtient aussi de l'$HN_3$, $HNO_2$, $HNO_3$, NO.

Exemple : $N_2H_4 + 2Cl_2 = N_2 + 4HCl$ (ou $NCl_3$)

Avec l'iode la réaction est plus lente ( en solution aqueuse ou alcoolique) : $5N_2H_4 + 2I_2 = 4N_2H_5I + N_2$

L'eau oxygénée , en milieu sulfurique, donne de l'$HN_3$:

$$3N_2H_4 + 5H_2O_2 = 2HN_3 + 10H_2O$$

Les azotites donne $N_2O$ et de l'$NH_3$ :

$$NaNO_2 + N_2H_5Cl = N_2O + NH_3 + H_2O + NaCl$$

En milieu acide ou forte alcalin prédomine la diazotation :

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow NH_2\text{-}N{=}NOH + H_2O \xrightarrow[\text{intramoléculaire}]{\text{condensation}} HN_3$$

Le pouvoir réducteur de l'$N_2H_4$ se manifeste aussi sur des sels métalliques, en donnant lieu à la formation d'un sel correspondant à une valence inférieure ou même du métal (sels cuivreux, ferriques, cobaltiques, de platine, d'or, d'argent).

$$4CuSO_4 + N_2H_4 + 8NaOH = 4Na_2SO_4 + 4Cu + N_2 + 6H_2O$$

$$4AgNO_3 + N_2H_4 + 4NH_4OH = 4Ag + 4NH_4NO_3 + N_2 + 4H_2O$$

La dernière réaction est utilisée pour l'argenture du verre.

c) L hydrazine correspondant à un degré d'oxydation intermédiaire, peut également être réduite à l'état d'ammoniac par l'hydrogène atomique, les sels de titane (III) ,le chlorure d'etain(II):

$$SnCl_2 + N_2H_4 + 2HCl = SnCl_4 + 2NH_3$$

$$Zn + 2HCl + N_2H_4 = ZnCl_2 + 2NH_3$$

d) l'hydrazine donne comme l'ammoniac de très nombreux dérivés de substitution . L'$N_2H_4$ anhydre dissout les métaux alcalins avec une coloration bleue, qui disparaît bientôt, tandis que l'$H_2$ se dégage et se forme un produit monosubstitué $NH_2$-NHM. On obtient aussi $NH_2$-NZn à partir du Zn-éthyle ou du Zn ammine, $Zn(NH_2)_2$.

$$N_2H_4 + Na = NaN_2H_3 + 1/2H_2$$

En chimie organique, on connaît des hydrazines uni- ou pluri-substituées, par exemple, la phénylhydrazine $C_6H_5-NH-NH_2$, réactif des aldéhydes et des sucres. Il existe aussi des hydrazides $R-CONH-NH_2$.

e) L'hydrazine donne avec des sels, des "hydrazinates" , analogues aux ammoniacates. Par exemple : $NiSO_4.2N_2H_4$ , $CoSO_4.3N_2H_4$, $CuCl_2.2N_2H_4$, etc. Ces composés se comportent comme des veritables complexes, dans lesquels l'hydrazine est coordinée au métal central .

Stabilité de la molécule.- L'$N_2H_4$ est un composé endothermique : $N_2 + 2H_2 \rightarrow N_2H_4 - 9500$ kcal (23,6 kcal à l'état gazeux) . Il en résulte pour la réaction de décomposition un dégagement de chaleur.

Sous forme liquide, L'$N_2H_4$ même pure, se décompose au dessus de 50° exothermiquement : $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$
La décomposition devient violente au contact de poudres métalliques : platine réduit, Fe, Ni (Raney) .
À 630-780°, en présence de Hg on observe deux types de décomposition hétérogène : $2N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + N_2 + H_2$ ou

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$

La transformation de l'hydrazine en hydrate, la stabilse quelque peu; pas en solution diluée qui mène au décomposition .

## AZOTURE D'HYDROGENE ET ACIDE AZOTHYDRIQUE $HN_3$

Ce composé est connu comme l'acide azothydrique s'il se trouve en solution aqueuse ou azoture d'hydrogène, à l'état anhydre.

D'une façon générale, il provient de l'oxydation ménagée du radical $NH_2$ par un dérivé oxygéné de l'azote.

Ainsi l'hydrazine peut être oxydée par l'acide azoteux, par le chlorure d'azote ou par le chlorure de nitrosyle:

$$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$$

$$N_2H_4 + NCl_3 = 3HCl + HN_3$$

$$N_2H_4 + NOCl = HCl + HN_3 + H_2O$$

On peut préparer de l'amidure de sodium par action du gaz ammoniac sec sur le sodium en fusion :

$$NH_3 + Na = NaNH_2 + 1/2H_2$$

On remplace ensuite le courant d'ammoniac par de l'hémioxyde $N_2O$ et l'on chauffe jusqu'à 190°. On a alors la réaction :

$$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$$

On traite le mélange $NaN_3$+ NaOH par l'acide sulfurique dilué, en chauffant doucement. L'azoture d'hydrogène et de l'eau distillent.

Dans l'industrie, on prépare de l'azoture de sodium à partir de l'hydrazine, qu'on la traite par une solution concentrée de soude dans l'alcool et l'on fait arriver à la surface du liquide le gaz nitrite d'éthyle $C_2H_5NO_2$ :

$$N_2H_4 + C_2H_5NO_2 + NaOH = NaN_3 + 2H_2O + C_2H_5OH$$

Après acidification, on entraîne , par un courant d'air, les vapeurs de l'azoture d'hydrogène dans un tube à $CaCl_2$, puis dans un condensateur refroidi à l'air liquide. On obtient ainsi $HN_3$ liq

Propriétés physiques .- L'azoture d'hydrogène est un liquide incolore et très mobile, ayant une odeur désagréable et pénetrante. Il bout à $37^{o}$. A l'état pur, c'est un veritable explosif:

$$2HN_3 \longrightarrow 3N_2 + H_2 + 2x\ 62\ kcal$$

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions. À l'état de vapeur est monomère. La structure de l'azoture d'hydrogène, de ses sels et de ses esthers $RN_3$ a été déterminée par l'étude des spectres infrarouges et par diffraction électronique. Les centres des trois atomes d'azote se trouvent en ligne droite; l'atome d'hydrogène étant dans une position oblique (l'angle NNH = $110^{o}$).

$$\overset{H}{} \backslash \overset{1}{\underline{N}} = \overset{2(+)}{N} = \overset{3(-)}{\underline{N}|} \qquad \qquad H \backslash \overset{(-)}{\underline{\ddot{N}}} - \overset{(+)}{N} \equiv N|$$

(I) (II)

La distance entre $N_1$ et $N_2$ (1,21 Å) est légèrement supérieure à celle qui sépare les centres de $N_2$ et $N_3$ (1,128 Å) et celle entre $N_1$ et H est 1,012Å . La deuxième formule n'a pas de motivations.

En solution aqueuse, c'est un acide faible. Le pK correspond à l'équilibre : $HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$ et a la valeur de 4,7. Cette valeur est comparable à celle pour l'acide acétique , ce qui signifie qu'il peut déplacer les acides carbonique, borique, cyanhydrique de leur sels.

Si on chauffe légèrement une solution d'$HN_3$ et même à la température ordinaire, elle devient alcaline, en raison de la formation de l'ammoniac :

$$3HN_3 + H_2O = NH_4OH + 4N_2 + 198\ kcal$$

C'est un poison comparable à l'acide cyanhydrique, bien que son action soit différente.

Propriétés chimiques .- L'azoture d'hydrogène peut se comporter comme un oxydant en passant à l'ammoniac ou à l'hydrazine, ou comme réducteur en cédant son hydrogène et dégageant de l'azote.

Ainsi, il peut oxyder les hydracides des halogènes, l'hydrogène sulfuré, les métaux, , les sulfites, les sels cromeux, titaneux, ferreux, etc:

$$HN_3 + 3HX = X_2 + NH_4X + N_2$$

$$HN_3 + H_2S = S + NH_3 + N_2$$

$$Zn + 2HN_3 = Zn(N_3)_2 + H_2$$

$$HN_3 + 2HCl + 2CrCl_2 = NH_3 + N_2 + 2CrCl_3$$

Vis- à-vis des substances oxydantes, il réagit comme réducteur :

$$2KMnO_4 + 10HN_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 15N_2 + 8H_2O$$

L'iode est réduit à $I^-$ en présence de sulfures, de thiosulfates, $CS_2$, qui catalysent la réaction :

$2HN_3 + I_2 = 2HI + 3N_2$ (La réaction est utilisée pour doser l'ion $N_3^-$ ).

Une réaction spécifique est celle de l'acide azothydrique avec le cynogène en solution acide, qui donne le cyanotétrazol :

```
CN - C = N                      CN- C = N
     +                              |   |
HN = N = N   →                     HN   N
                                     \ //
                                      N
```

Les sels de l'acide sont appelés azotures. Ceux de métaux alcalins sont obtenus par concentration des solutions et peuvent être conservés séchés, indéfiniment.

Si on les chauffe dans le vide, ils se décomposent en donnant

de l'azote et du métal qui distille:

$$NaN_3 \rightarrow Na + 3/2N_2$$

Les azotures alcalino-terreux, se décomposent avec incandéscence en donnant du métal mélangé de nitrure :

$$Ba(N_3)_2 \rightarrow 3N_2 + Ba \; ; \; 3Ba + N_2 = Ba_3N_2$$

azoture nitrure

En opérant dans le vide, dans un grand volume, une certaine proportion de métal reste non combinée. C'est un procédé pour obtenir rapidement un revêtement de baryum à la surface d'un filament métallique destiné à émmettre des électrons.

Les azotures alcalino-terreux étant solubles dans l'eau, se préparent par neutralisation de la base par l'acide $HN_3$. L'azoture de plomb est insoluble et c'est pour cela qu'on l'obtienne par double décomposition :

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 \rightarrow 2NaNO_3 + Pb(N_3)_2$$

C'est un explosif sensible au choc que l'on utilise de plus en plus pour remplacer le fulminate de mercure dans les amorces.

## DERIVES HALOGÈNES DE L'AZOTE

On connait deux series de combinaisons de l'azote avec les halogènes ; leurs formules dérivent, les unes $NX_3$ de l'ammoniac, les autres $N_3X$ de l'azoture d'hydrogène . Il y en a aussi des oxohalogénures. Les dérivés du type NOX, halogénures de nitrosyle et $NO_2X$, halogénures de nitryle.

Halogénures du type $NX_3$.- D'une façon générale, ils prennent naissance par action d'un halogène sur l'ammoniac gazeux ou en solution .

Fluorure d'azote .- Le trifluorure est le seul de ces composés qui puisse être manipulé sans trop de danger. C'est un gaz incolore, stable à la température ordinaire. Mélangé à de l'hydrogène, il explose sous l'influence de l'etincelle :

$$2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$$

Sous la même influence, mais en présence de vapeur d'eau, la réaction, moins vive, conduit à $HNO_3$ et HF :

$$NF_3 + H_2O = HNO_3 + 3HF$$

Chlorure d'azote .- Ce halogénure se forme par action du chlore sur le chlorure d'ammonium :

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

Il se forme aussi a l'anode par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure d'ammonium .

C'est un liquide jaune qui explose facilement. Il bout vers 70°, et aux environs 100° se décompose avec formation de l'azote et du chlore. L'acide chlorhydrique le décompose lentement :

$$NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3Cl_2$$

Il réagit avec violence sur un grand nombre de composés organiques, notamment l'essence de térébenthine.

Chloramine, $NH_2Cl$ .- On l'obtient comme produit intermédiare de la préparation de l'hydrazine :

$$NaClO + NH_3 = NH_2Cl + NaOH$$

On le sépare par distillation fractionnée de la solution aqueuse dans le vide. La chloramine se condense dans l'air liquide, en cristaux incolores fondant à -66°.

Hydrolyse : $NH_2Cl + H_2O \rightleftharpoons 2NH_4ClO \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O + 2NH_3$

C'est un agent d'oxydation et de chloruration.

<u>Iodure d'azote</u> .- Lorsqu'on agite de l'iode dans l'ammoniaque concentré, on obtient une boue noire, stable tant qu'elle est humide mais qui détone au moindre choc dès qu'elle est sèche, en donnant un nuage violet d'iode et de l'azote. La formule est celle d'un ammoniacat : $NI_3.NH_3$ .

<u>Halogénures du type $N_3X$</u> .- Ils prennent naissance par action des halogènes ou des hypohalogénites alcalins sur les azotures.

Ainsi, l'hypochlorite de sodium réagit sur l'azoture de sodium et donne un gaz incolore $N_3Cl$, très instable :

$$NaN_3 + NaClO + H_2O = N_3Cl + 2NaOH$$

Le bromure est liquide et l'iodure solide. Explosifs.

Les oxohalogénures d'azote on les discutera à l'acide nitreux et nitrique, puisqu'ils dérivent de ces acides.

## COMPOSES OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

L'azote forme une gamme très variée de composés oxygénés: des oxydes, des acides et des sels correspondants.

Pour tous ces composés , dont la nomenclature usuelle n'est pas toujours bien fixée, il convient, en cas de doute, d'utiliser la nomenclature systématique. On emploie encore souvent indifféremment les adjectifs "nitreux" ou "nitrique" ou "azoteux" ou "azotique", les premiers étant cependant seuls retenus par la Comission de nomenclature.

Le tableau 15 renferme les composés oxygénés de l'azote et leurs dénominations. Entre paranthèses sont les formules des produits connus en solutions seulement.

Tableau 14. Composés oxygénés de l'azote

| Degré d'oxy-dation | Oxydes | Acides | Sels |
|---|---|---|---|
| +1 | $N_2O$ Hémioxyde d'azote ou oxyde nitreux ou azoteux ou protoxyde d'azote | $H_2N_2O_2$ Ac. dioxodinitrique (Ac. hyponitreux) | $Na_2N_2O_2$ Hyponitrites |
| +2 | NO Monooxyde d'azote | $(H_2NO_2)$ Ac. nitroxylique | $Na_2NO_2$ Nitroxylates ou hydronitrites |
| +3 | $N_2O_3$ Sesquioxyde d'azote (anhydride nitreux ou azoteux) | $(HNO_2)$ Ac. trioxonitrique ou ac. nitreux ou azoteux | $NaNO_2$ Nitrites |
| +4 | $NO_2$ Dioxyde d'azote | - | - |
| +5 | $N_2O_5$ Hémipentaoxyde d'azote (anh.nitrique) | $HNO_3$ Ac. trioxonitrique ac. nitrique ou azotique | $NaNO_3$ Nitrates |
| +6 | $NO_3$ trioxyde d'azote | | |

Hémioxyde d'azote ,$N_2O$ .- On l'obtient par trois types de réactions : la réduction des dérivés oxygénés supérieurs de l'azote, la décomposition de l'azotate d'ammonium et la décomposition de l'acide hyponitreux.

$$2NO + Zn = ZnO + N_2O \quad ; \quad 2NO + H_2S = N_2O + S + H_2O$$

$$2HNO_3 + 4Zn = 4ZnO + N_2O + H_2O$$

$$2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 4SnCl_4 + N_2O + 5H_2O$$

Il s'obtient habituellement par décomposition thermique du nitrate d'ammonium : $NH_4NO_3 \xrightarrow{250^0} N_2O + 2H_2O$

Il faut eviter les surchauffages locales génératrices d'explosions.

La production de hémioxyde d'azote au cours de la réduction des composés de l'azote résulte peut-être de leur transformation en acide hyponitreux. Celui-ci se décompose ensuite comme si le $N_2O$ est son anhydride. Par exemple, l'oxydation électrolytique, avec anode de platine, de l'hyroxylamine, ou l'action d'un sel de cuivre en milieu alcalin sur l'$NH_2OH$ ou de l'$HNO_2$ :

$$HNO_2 + NH_2OH \rightarrow NOH = NOH + H_2O$$
$$NOH = NOH \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

Propriétés physiques et structure .- $N_2O$ est un gaz incolore à un légère odeur agréable et un goût faiblement sucré. Il est facilement liquéfiable. Structure assymetrique :

$$\overset{(-)}{|\underline{N}} = \overset{(+)}{N} = \overline{\underline{O}} \qquad |N \equiv \overset{(+)}{N} \rightarrow \overset{(-)}{\overline{\underline{O}}|}$$

L'analyse spectrale montre que $N_2O$ présente une structure linéaire avec les distances N-N = 1,12Å , N-O = 1,19Å .

$N_2O$ est isostère de $CO_2$, les deux molécules comportant au total 22 électrons.

Le point de fusion de $N_2O$ ($-90^0$) est très voisin de son point d'ébullition sous la pression atmosphérique ($-88^0$). Ce faible intervalle est le fait des très faibles forces de liaison intermoléculaire dans le liquide. Gaz hilarant.

Propriétés chimiques .- Composé endothermique, $N_2O$ se décompose irréversiblement par élévation de température ($500^0$) ou à la suite d'une brusque compression :

$$N_2O \rightarrow N_2 + 1/2O_2$$

C'est en conséquence un oxydant à chaud, qui entretient les combustions du carbone, du soufre, des métaux très électropositifs. Il oxyde aussi l'$NH_3$, l'$H_2S$, les sels titaneux, etc. :

$$2NH_3 + 3N_2O = 4N_2 + 3H_2O$$

$$N_2O + TiCl_2 + 2HCl = TiCl_4 + N_2 + H_2O$$

Il ne peut s'oxyder et se différencie par cela , des oxydes supérieurs.

L'hémioxyde d'azote se dissout dans l'eau physiquement, cè n'est pas donc l'anhydride acide.

$N_2O$ étant doué d'un goût assez doux et d'une odeur agréable si on le réspire quelques minutes on provoque des effets remarquables d'excitation allant jusqu'à rire et aux gestes incoordonnés avant de conduire à la perte de consience.

$H_2N_2O_2$ - Acide hyponitreux .- L'ion hyponitreux s'obtient toujours lorsqu'en milieu alcalin on parvient à la formation du groupement NO, soit par réduction, soit par oxydation ou par hyrolyse.

On réduit par l'amalgame de sodium une solution concentrée de nitrite de sodium à basse température, em agitant longtemps. Après neutralisation, on detruit l' $NH_2OH$ restante per l'oxyde de mercure, puis on élimine l'ammoniac par séjour en vide sulfurique :

$$2NaNO_2 + 4Na/Hg + 2H_2O = Na_2N_2O_2 + 4NaOH$$

Les solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide fixent l'oxyde azotique à l'état d'hypoazotite :

$$2Na + 2NO = Na_2N_2O_2$$

En oxydant l'hydroxylamine par l'acide nitreux, par l'oxygène

ou bien par HgO, $Ag_2O$, CuO , on obtient l'acide :

$$NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$$
$$2NH_2OH + O_2 = H_2N_2O_2 + 2H_2O$$

En solution dans l'éther, l'acide peut se conserver pendant un certain temps, mais si l'on cherche à le concentrer, il se décompose avec explosion . On a cependant pu l'obtenir par évaporation dans le vide, sous forme de paillettes cristallines blanches extrêmement instables.

Il y a plusieurs produits de décomposition :

$$NOH{=}NOH \rightarrow N_2O + H_2O$$
$$3NOH{=}NOH \rightarrow 2NH_2OH + 4NO$$
ou $$NOH{=}NOH \rightarrow 2HNO_3 + 4N_2 + 4H_2O$$

Propriétés chimiques .- En présence d'oxydants joue le rôle de réducteurs , en s'oxydant à l'état d'$HNO_3$ :

$$8KMnO_4 + 5H_2N_2O_2 + 12H_2SO_4 = 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

Les sulfites, les sels stanneux, par contre, le réduit jusqu'à $NH_2OH$ ou $N_2H_4$ :

$$Ag_2N_2O_2 + 2SnCl_2 + 6HCl = 2NH_2OH + 2SnCl_4 + 2AgCl$$
$$H_2N_2O_2 + 3NaHSO_3 + H_2O = NH_2{-}NH_2 + 3NaHSO_4$$

NO- Monoxyde d'azote .- L'oxyde NO présente une importance industrielle capitale, bien qu'il ne soit jamais isolé à l'état pur, car il est oxydé immédiatement en oxydes supérieurs.

Plusieurs procédés ont été mis au point :

Synthèse directe - Les constituants de l'air $N_2$ et $O_2$ s'unissent à la température de l'arc électrique suivant la réaction :

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43\ kcal$$

Cette réaction n'est pas utilisée industriellement à cause de la grande consomation d'énergie électrique et du faible rendement.

Oxydation catalytique de l'ammoniac .- La présence d'un catalyseur (toile de platine) oriente l'oxydation de l'ammoniac vers la formation de NO :

$$NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O + 50 \text{ kcal}$$

La réaction est irreversible et pratiquement totale (98%).

La préparation au laboratoire consiste à reduire l'acide nitrique par divers réducteurs tels : cuivre, bismuth, plomb, mercure, soufre, carbone, dioxyde de soufre.

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO + 3H_2SO_4$$

L'acide nitreux peut subir une autoréduction :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Propriétés physiques et structure .- Gaz incolore, difficilement liquéfiable, insoluble dans l'eau. Dans l'état condensé, le paramagnétisme de la molécule abaisse et peut devenir diamagnétique à cause de la dimérisation .

La molécule, dans l'état gazeux a un moment dipolaire très petit ( 0,16 D), la molécule étant presque apolaire. On admet alors une structure à triple liaison entre N et O avec un deplacement d'un doublet électronique vers N:

$$\cdot\underline{N} = \underline{O} \qquad \overset{(-)}{\cdot\underline{N}} \Leftarrow \overset{(+)}{\underline{O}}$$

Propriétés chimiques .- Quand on le maintient sous pression élevée , le NO fournit de l'azote et d'un oxyde :

$$6NO \rightarrow 2N_2O_3 + N_2 \quad ; \quad 4NO \rightarrow 2N_2O + O_2$$

Le monoxyde d'azote est principalement réducteur. En présence des corps réductibles ( $H_2O_2$, $KMnO_4$, $KClO_3$, hypochlorites, etc.) il passe à l'état de dioxyde d'azote ou d'acide nitrique:

$$NO + H_2O_2 = NO_2 + H_2O \; ; \; NO + Cl_2O = NO_2 + Cl_2$$

$$6KMnO_4 + 10\,NO + 9H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 4H_2O$$

$$3KClO_3 + 5NO + 4H_2O = 5HNO_3 + 3/2Cl_2 + 3KOH$$

Avec l'oxygène, le NO, dès qu'il entre en contact donne des vapeurs rouges de $NO_2$ : $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + 27$ kcal
L'élévation de la température déplace l'équilibre vers la gauche. Au-dessus de 620°, sous la pression normale, NO et $O_2$ peuvent rester mélangés sans donner lieu à la moindre réaction. Au-dessous de cette température, la coloration rouge apparaît.

La présence de traces d'eau paraît cependant indispensable et les deux gaz desséchés longtemps, ne réagissent pas.
Cette oxydation de NO présente plusieurs particularités. C'est probablement la seule réaction connue dont la vitesse décroisse quand la température augmente. C'est pour interpreter ce fait qu'on admet l'existence de la molécule double $N_2O_2$ qui réagirait seule : $2NO \rightleftharpoons N_2O_2 + Q$ kcal ; $N_2O_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + 27$ kcal
La vitesse de la deuxième réaction augmente bien avec la température, mais elle est proportionelle aussi à la concentration en $N_2O_2$ qui, elle, décroît rapidement, compensant ainsi et au-delà, l'augmentation du facteur vitesse.

Comme NO est métastable et comme sa décomposition libère une quantité d'énergie importante, il est aussi oxydant.

On peut ainsi obtenir avec lui des combustions vives en présence de l'hydrogène, du phosphore, du carbone, de $NH_3$, $PH_3$, etc.

Un mélange d'hydrogène et de monoxyde d'azote brûle sans explosion avec une flamme blanche : $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$
Si la réaction est catalysée (métaux comme Pt, Rh ou hydrures métalliques), on obtient de l'ammoniac :

$$2NO + 5H_2 = 2NH_3 + 2H_2O$$

L'hydrogène phosphoré, par exemple, réagit à froid, en donnant de l'azote : $PH_3 + 3NO = H_3PO_3 + 3/2N_2$

Tous les métaux ou composés qui se combinent à chaud avec l'oxygène, comme les alcalins, les alcalino-terreux, le cuivre, réagissent dans les mêmes conditions sur l'NO.

L'action oxydante de l'NO peut s'exercer aussi en solution. On peut ainsi citer la réduction du monoxyde d'azote à l'état d'hydroxylamine et d'ammoniac par l'hydrogène naissant en milieu acide ou à l'état d'hypoazotite en milieu alcalin :

$$2NO + 6H + H_2SO_4 = 2(NH_2OH).H_2SO_4$$

Dans beaucoup de réactions éffectuées en présence d'eau, doit intervenir un phénomène d'oxydo-réduction du gaz, qui conduit aux acides hyponitreux ou nitreux :

$$4NO + 2H_2O \rightarrow NOH\text{-}NOH + 2HNO_2$$

$$4NO + H_2O \rightarrow N_2O + 2HNO_2$$

Composés nitrosyliques .- Aux propriétés réductrices de NO se rattachent les réactions où la molécule NO se comporte comme un radical NO univalent non saturé, appelé nitrosyle.

C'est ainsi qu'avec le fluor, on obtient le fluorure de nitrosyle NOF, gaz incolore, avec le chlore le chlorure de nitrosyle gaz jaune. Le cation $NO^+$ possède le même nombre d'électrons que la molécule CO ou $CN^-$; on devrait donc lui attribuer une triple

liaison entre N et O : $[|N \equiv O|]^+$.

NO peut accepter un électron en devenant $NO^-$.

Les trois formes sous lesquelles peut exister NO ($NO^+$, $NO^-$ et NO) jouent le rôle de coordinat.

Ainsi NO se fixe sur des cations métalliques en formant des cations complexes :

$$xNO + Fe^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow [Fe^{II}(NO)_x]^{2+} + SO_4^{2-}$$

NO peut remplacer certains groupements dans des ions complexes et former par exemple : $[Fe^{III}(CN)_5NO]^{2-}$, l'ion nitroprussiate . NO donne des dérivés analogues aux métaux carbonyles. Ainsi au $Fe(CO)_5$ correspond le fer -nitrosyle $Fe(NO)_5$, ou NO peut remplacer CO et former complexes mixtes $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ ou $[Co(CO)_3$-$(NO)]$ provenu de $Co(CO)_4$, NO étant négatif, tandis que dans le complexe $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ NO est chargé positivement.

L'oxyde d'zote NO forme des composés d'addition dont la stabilité peut varier dans de larges limites.

Par exemple, l'HCl donne à la température de l'air liquide un composé cristallin rouge , NO.HCl ou $(CH_3)_2O.2NO$, etc. Les sels minéraux donnent aussi des combinaisons instables colorées : $BiCl_3.NO$ , $2SbCl_3.NO$, $FeSO_4.NO$, etc.

$\underline{H_2NO_2}$- Acide nitroxylique.- On obtient $Na_2NO_2$ à partir d'une solution de nitrite de sodium anhydre dans l'ammoniac liquide et d'une solution de sodium dans l'ammoniac liquide . On opère à l'abri de l'humidité et de l'air :

$$Na + NaNO_2 = Na_2NO_2$$

Ce composé est très instable. Il explose à 100-130°. L'eau le décompose .

$N_2O_3$- Sesquioxyde d'azote.- On l'obtient à l'état liquide en mélangeant des volumes égaux de monooxyde et de dioxyde d'azote et condensant par le froid : $No + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + 10$ kcal

Les réductions de l'acide nitrique par de l'anhydride arsénieux, par le cuivre, le sucre, aboutissent à une quantité de $N_2O_3$:

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = N_2O_3 + 2H_3AsO_4$$

Tout d'abord il y a formation de $NO_2$ qui se combine avec NO et donne $N_2O_3$.

Le dioxyde d'azote liquide, traité vers -20° par la quantité d'eau juste suffisante, donne deux couches superposées dont l'inférieure colorée en bleu foncé est de l'anhydride nitreux :

$$2N_2O_4 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + N_2O_3$$

L'$N_2O_3$ , réfroidi dans l'air liquide fournit des cristaux d'un bleu indigo foncé. Le liquide a la même couleur. Quand on approche du point d'ébullition ( environ 3°), il se décompose, en émettant des vapeurs rouges à cause de la formation des NO,$NO_2$.

Il possède les propriétés chimiques du NO et du $NO_2$ , c'est-à-dire peut se comporter en oxydant ou en réducteur.

En outre, c'est un anhydride vrai : le mélange gazeux NO + $NO_2$ se combine à l'eau glacée en donnant une solution d'acide nitreux très instable : $NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_2$

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Les solutions alcalines le fixe à l'état de nitrite quantitativement: $NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$

L'absorption dans l'$H_2SO_4$ concentré à 66°Be forme le sulfate d'hydrogène et nitrosyle :

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 \rightleftharpoons 2(NO)HSO_4 + H_2O$$

La structure proposée est la suivante :

$$\begin{matrix} |\overline{O}^{\nwarrow} \\ |\overline{O}^{\swarrow} \end{matrix} N - \overline{N} = \overline{O}$$

<u>Acide nitreux</u> - $HNO_2$ .- On ne connait l'acide qu'en solution très diluée. L'anhydride réagit sur l'eau à 0° pour donner l'acide qui se transforme rapidement en $HNO_3$ et NO. On peut le fixer sous forme stable, en substituant à l'eau la solution d'une base forte, en obtenant le nitrite.

On peut aussi obtenir une solution bleue de $HNO_2$ en traitant à 0° une nitrite par de l'acide sulfurique dilué.

En réduisant l'$HNO_3$ par NO ou en l'électrolysant il y a formation de $HNO_2$ : $HNO_3 + 2NO + H_2O \rightleftharpoons 3HNO_3$

<u>Propriétés physiques et chimiques</u> .- L'acide nitreux est un monoacide faible ( $K = 4.10^{-4}$). Son instabilité trop grande n'a pas permis de déterminer ses chaleurs de neutralisation. Il est déplacé par d'autres acides faibles . Par exemple, le dioxyde de carbone sous une pression de 40 à 50 atm, mis au contact d'une solution de nitrite de sodium, donne lieu a une réaction d'équilibre dans laquelle une faible proportion de $HNO_2$ est libérée :

$$NaNO_2 + H_2CO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + HNO_2$$

Comme l'$HNO_2$ se décompose, l'équilibre se déplace vers la droite. Il y aura un accumulation de NO dans la phase gazeuse.

L'acide nitreux peut exister sous deux formes tautomères :

$$H\overline{O} - \overline{N} = \overline{O} \quad \text{et} \quad O_2N\text{-}H$$

auxquelles correspondent d'ailleurs deux séries d'esters organiques O = N -O - R les nitrites d'alcoyles proprement dits et $RNO_2$ les dérivés nitrés . On retrouve également les deux structures possibles dans les complexes : forme nitrito -O-NO et la

forme nitro, $-NO_2$.

L'acide nitreux correspondant à un degré d'oxydation intermédiaire, se comporte comme un oxydant et aussi comme un réducteur. La nature de son action dépend naturellement du système antagoniste, mais aussi du pH et de la température du liquide.

Quand l'$HNO_2$ agit comme oxydant, il se transforme généralement en oxydes inférieurs de l'azote ou même en azote; parfois on arrive jusqu'à l'état d'$NH_3$ ou d'$NH_2OH$.

La réaction avec l'acide iodhydrique ou avec les iodures est utilisable pour un dosage volumétrique :

$$2KI + 2HNO_2 + H_2SO_4 = I_2 + N_2 + K_2SO_4$$

$$3Zn + 5NaOH + NaNO_2 + 4H_2O = NH_4OH + 3Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + H_2O$$

L'$H_2S$ peut réduire $HNO_2$ jusqu'à $N_2O$ où s'il est en exces, on obtient $NH_2OH$ ou $NH_3$ :

$$6HNO_2 + 2H_2S = 3N_2O + 2H_2SO_3 + 3H_2O$$

$$2HNO_2 + 2H_2S = S + NH_2OH + H_2O$$

On peut citer encore de nombreux exemples où l'$HNO_2$ fait passer des métaloïdes ou des métaux à un degré supérieur d'oxydation, en particulier dans des sels : Fe(II), Mn(II), $AsO_3^{3-}$, etc.

Les réactions de l'$HNO_2$ sur les dérivés hydrogénés de l'azote présentent un intérêt particulier.

Par exemple, la réaction de l'$HNO_2$ sur l'$HN_3$ qui libère de l'azote et du $N_2O$ : $N_3H + HNO_2 \rightarrow N_2 + N_2O + H_2O$

La réaction se fait en milieu d'acide acetique pour liberer $HN_3$ d'azoture de sodium et $HNO_2$ de nitrite.

Tous les composés contenant le radical $NH_2$, à savoir : $NH_3$,

amines, $NH_2OH$, réagissent suivant un processus de diazotation suivie d'un dégagement d'azote :

$$R-NH_2 + ON(OH) \rightarrow R-N = N-OH + H_2O$$

$$R-N = N-OH \rightarrow N_2 + ROH$$

except $NH_2OH$ qui donne $H_2N_2O_2$ :

$$NH_2OH + ONOH \rightarrow HON = NOH + H_2O$$

$$\rightarrow N_2O + H_2O$$

Les amines aromatiques , à base température, sur l'action de l'$HNO_2$ , forme un intermédiaire diazoïque qui se décompose en $N_2$ et phénol : $RNH_2 + HNO_2 \rightarrow R-N = N-OH + H_2O$

En actionant comme <u>réducteur</u>, l'$HNO_2$ passe à l'état d'$HNO_3$.

Ainsi, l'oxygène le transforme directement en $HNO_3$ par l'intermediaire du $NO_2$ :

$$2HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_2 + NO + H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$$

L'acide nitreux peut réduire l'ozone, l'eau oxygénée , les halogènes, le permanganate, le chlorate, etc.,:

$$HNO_2 + I_2 + H_2O = HNO_3 + HI$$

$$3HNO_2 + HClO_3 = 3HNO_3 + HCl$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 3H_2O$$

<u>Nitrites</u> .- La faiblesse relative de l'$HNO_2$ rend impossible la formation de la plupart des sels dérivés de bases faibles. On connait donc les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux et des nitrites insolubles comme ceux d'Ag ou de $Hg_2^{2+}$.

On peut préparer les nitrites alcalins en faisant barboter un mélange de NO et de l'air (4/5 en volumes) dans de la soude

ou de la potasse caustique :

$$4NO + (O_2 + 4N_2) + 4NaOH = 4NaNO_2 + 2H_2O + 4N_2$$

Dans l'industrie, on préfère opérer par décomposition pyrogénée des nitrites. Le nitrite de sodium est le seul qui soit préparé d'une manière courante. Il est beaucoup plus stable à la chaleur que le nitrate :

$$NaNO_3 \xrightarrow{1000^o} NaNO_2 + 1/2O_2$$

Le plomb métallique s'empare de l'oxygène dès la température de fusion du nitrate ($308^o$) :

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$$

Le nitrite fondu ( $F = 271^o$) se sépare avec facilité de l'oxyde de plomb .

$NaNO_2$ est très soluble dans l'eau. On l'utilise dans l'industrie pour préparer des matières colorantes et comme mordant pour la teinture.

Les composés de nitrosyle dont nous avons signalé l'existence ( à NO) , correspondent au même degré d'oxydation que l'acide nitreux dont ils dérivent . Les halogénures de nitrosyle NOX sont en fait des halogénures de l'acide nitreux et peuvent être obtenus par action directe de l'halogénure d'hydrogène sur $N_2O_3$ liquide en présence de $P_2O_5$ :

Exemple : $N_2O_3 + 2HCl = 2NOCl + H_2O$

ou par la réaction :

$$KNO_2 + PCl_5 = NOCl + POCl_3 + KCl$$

Il est plus simple, comme on a déjà vu, de combiner directement NO et le chlore ( à $40^o$ en présence de charbon actif) ou le brome ( vers $-15^o$).

Le chlorure de nitrosyle est un gaz jaune suffocant (Eb = $-5,8^{o}$, F = $-64^{o}$), stable jusqu'au rouge, quand se dissocie :

$$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$$

Il est hydrolysé par l'eau : $NOCl + H_2O = HCl + HNO_2$

Le caractère électropositif du radical NO se manifeste également par l'existence d'un sel acide $(NO)HSO_4$, l'hydrogènosulfate de nitrosyle ou d'autres composés analogues tels le perchlorates de nitrosyle $NOClO_4$, le pyrosulfate de nitrosyle $(NO)_2S_2O_7$ – le fluoborate de nitrosyle $NOBF_4$, etc.

Dioxyde d'azote , $NO_2$ .- Le dioxyde d'azote se prépare au-dessous de $170^{o}$ car au-delà de $170^{o}$ il est instable. On peut l'obtenir par plusieures méthodes :

- par oxydation de NO à $150^{o}$; dans ces conditions l'oxydation de NO est complète. Aux basses températures , vers $0^{o}$, c'est le dimère qui se forme, $N_2O_4$. Donc , l'oxyde $NO_2$ se forme aux depens de NO chaque fois que cet oxyde apparaîtra à basse température en présence d'oxygène en excès.
- par décomposition thermique des nitrates :

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

- réduction de l'$HNO_3$ par des métaux ou métaloïdes, ou $SO_2$ :

$$2HNO_3 + SO_2 = N_2O_4 + H_2SO_4$$

$$2HNO_3 + MNO_2(M = \text{alcalin}) = MNO_3 + H_2O + N_2O_4$$

Propriétés physiques et structure .- Dans des conditions modérées de température et de pression, le $NO_2$ est un liquide extrêmement volatile et facilement solidifiable; sa couleur varie avec la température sous ses trois états physiques. La vapeur de $NO_2$ colorée faiblement en jaune, fonce peu à peu quand la température

s'élève et devient d'un rouge brun à 150°. À température plus éle-vée la teinte s'éclaircit peu à peu, car il y a décomposition :

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \quad \text{et} \quad 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

Le gaz se condense par refroidissement en un liquide jaune - orangé vers 20°, qui pâlit progressivement pour devenir incolore quand on aboutit à -20°. Les cristaux obtenus au-dessous de cette température sont d'un jaune pâle et incolores à -50° ou il n'y a que $N_2O_4$.

La molécule de $NO_2$ ayant un électron apparié se comporte comme un radical libre : D'après Pauling, on admet les structures I et II qui sont en résonance . Le dimère $N_2O_4$, diamagnétique, est symétrique (III). La représentation dissymétrique (IV) aurait cependant l'avantage de mettre mieux en évidence son comportement en présence de l'eau et des bases alcalines :

I II III IV

<u>Propriétés chimiques</u> .- La conséquence de l'instabilité de $NO_2$ est qu'il se comporte comme oxydant. Les métaloïdes, soufre, phosphore, carbone , préalablement enflammés, continuent à brûler dans le dioxyde d'azote. L'hydrogène fournit de l'azote et de l'ammoniac : $S + 2NO_2 = SO_2 + 2NO$ ; $2NO_2 + 4H_2 = N_2 + 4H_2O$

Les métaux tels, K, Na, sont attaqués à froid, tandis que le Zn, Cu, Hg, Ag, vers 250° , en formant d'oxydes ou d'azotates ( où ils sont stables) :

$$4Na + 2NO_2 = N_2 + 2Na_2O \; ; 2Hg + NO_2 = 2HgO + 1/2N_2$$

Les hydracides gazeux (excepté HF), l'hydrogène sulfuré, le monoxyde de carbone sont oxydés, en donnant le NO ou $NH_3$ :

$2HX + NO_2 = NO + X_2 + H_2O$

$CO + NO_2 = CO_2 + NO$

$7H_2S + 2NO_2 = 5S + 2NH_3 + 4H_2O$

Les dérivés ~~dérivés~~ halogénés du phosphore sont oxydés à chaud : $PCl_3 + NO_2 = POCl_3 + NO$

L'eau n'agit pas de la même manière sur le monomère et le dimère. Avec $NO_2$ et l'eau à l'état de vapeur, la réaction est lente. On a même contesté son existence, tandis que $N_2O_4$ réagit instantanément sur l'eau liquide en donnant à la fois les acides nitreux et nitrique : $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$

Comme $HNO_2$ est toujours en équilibre avec son anhydride et l'eau

$$2HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_3,$$

les produits sont $N_2O_3$ et $HNO_3$.

Le sesquioxyde s'hydrolyse ensuite peu à peu en donnant à nouveau l'acide, si la température s'élève au-dessus de 0°, qui colore l'eau en bleu. Cette solution se décompose, elle aussi plus ou moins vite, suivant la température :

$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO$$

NO, très peu soluble dans l'eau, forme des bulles incolores qui, au contact de l'air, donnent des vapeurs rouges.

En remplaçant l'eau par une solution alcaline, on obtient du nitrate et du nitrite d'une manière quantitativement :

$$N_2O_4 + 2KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$$

Le $N_2O_4$ forme des composés définis avec un grand nombre de corps : $N_2O_5 \cdot N_2O_4 \cdot H_2O$ $(2HNO_3 \cdot N_2O_4)$, $PF_3 \cdot N_2O_4$, $2SbF_3 \cdot N_2O_4$.

Sels de nitryle .- La molécule $NO_2$ tend de perdre son élec-tron apparié pour donner $NO_2^+$ qui possède une structure symétrique et linéaire : $[\bar{O} = N = \bar{O}]^+$ , l'ion nitryle ou nitronium. Ce cation joue un rôle prépondérent dans les réactions de nitration et d'oxydation en tant qu'accepteur d'un électron.

On connaît des halogénures de nitryle $NO_2X$ ( X = F,Cl,Br ou même $ClO_4$). Par exemple , $NO_2F$ qu'on le prépare par la réaction du fluor sur NO : $4NO + F_2 = 2NO_2F$, masse cristalline blanche (à la température d'ebullition de l'oxygène). A la température ordinaire c'est un gaz incolore, fumant.
Par hydrolyse donne : $NO_2F + H_2O = HNO_3 + HF$

Hémipentaoxyde d'azote (Anhydride nitrique), $N_2O_5$

C'est St.Claire Deville qui l'a obtenu pour la première fois en traitant le nitrate d'argent par un courant de chlore à 70°:

$$2AgNO_3 + Cl_2 = 2AgCl + N_2O_5 + 1/2O_2$$

Le procédé le plus pratique c'est celui de déshydratation de l'$HNO_3$ par $P_2O_5$ (Berthelot) :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

L'essentiel est de refroidir rapidement le mélange gazeux.

Propriétés physiques et chimiques .- $N_2O_5$ peut former des gros crisatux incolores et brillants. Il est stable au-dessous de 0°. Lorsqu'om le chauffe lentement, il fond vers 30°, mais en subissant une décomposition partielle de sorte que le liquide obtenu est un mélange de $N_2O_4$ et $N_2O_5$. L'anhydride parfaitement pur et chauffé assez rapidement se sublime sams fondre.

A l'état de vapeur a une structure symétrique :

O↖N – O – N↗O
O═ ═O

tandis que dans l'état solide on admet une formulation : $NO_2^+NO_3^-$ . Déliquescent à l'air en se transformant en $HNO_3$. Il se dissout dans l'$HNO_3$ et en abaisse fortement la température de congélation. Le liquide saturé en contient 30% et se solodifie à $-60^o$ et correspond au composé d'addition : $N_2O_5.6HNO_3$ .

En ce qui concerne le caractère chimique, $N_2O_5$ est un agent d'oxydation et de nitration.

Le carbone, le phosphore, le potassium chauffés brûlent vivement dans le liquide. $N_2O_5$ donne des composés d'addition à $SO_3$ : $2SO_3.N_2O_5$ qu'on peut l'ecrire $(NO_2)_2S_2O_7$ ou $3SO_3.N_2O_5$ ou $(NO_2)_2S_3O_{10}$.

Acide nitrique ,$HNO_3$ .- La préparation actuelle de l'$HNO_3$ dans l'industrie utilise les oxydes inférieures de l'azote, où domine le gaz NO qui est le produit de l'oxydation catalitique de l'$NH_3$ : $2NO + O_2 = 2NO_2$; $NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$
Le catalyseur utilise est le platine spongeux.On obtient un acide au maximum 50-60%. L'acide dilué peut être concentré par simple distillation jusqu'à 68,4% , qu'on l'utilise habituelement. Pour atteindre une concentration plus élevée , qui es indespensable pour les nitrations organiques, par exemple, il est nécessaire de mélanger l'acide avec 5 à 7 fois son poids d'acide sulfurique à 93 ou 95% avant de proceder à une distillation qui donne $HNO_3$ à 94%.

L'acide pur est incolore mais il devient jaune au bout de peu de temps, à cause d'une décomposition :

$$2HNO_3 = N_2O_4 + H_2O + 1/2O_2$$

$HNO_3$ à l'état gazeux présente une structure plane. L'étude

aux rayonx X met en évidence l'analogie qui existe entre les structures des ions $CO_3^{2-}$ et $NO_3^-$ ; mais c'est l'étude de la diffraction électronique et l'absorption dans l'infrarouge qui resoudre le problème. Maxwell et Mosely ont montré que les atomes sont situés dans un même plan, les distances N-O étant inégales, à cause de l'étirement de la molécule du côté du groupement OH. Il en résulte que les deux autres atomes d'oxygène s'écartent l'un de l'autre :

$$H\diagdown O - N \begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow\!\!= O\end{smallmatrix} \quad - \quad H\diagdown O - N \begin{smallmatrix}\nearrow\!\!= O \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

L'ion nitrate lui-même est plan et triangulaire, les trois distances N-O étant égales.

Propriétés chimiques .- Les propriétés de l'acide peuvent être classer en trois groupes :

a) C'est un monoacide fort, mais volatil et assez peu stable;

b) C'est un fort oxydant ;

c) En chimie organique il est un agent de nitration.

Fonction acide .- En solution étendue ou moyennement concentrée, $HNO_3$ est totalement dissocié en $H^+$ et $NO_3^-$. En milieu très concentré, cette dissociation régresse et, dans l'acide anhydre, il y a $H_2NO_3^+$ et $NO_3^-$ :

$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H_2NO_3^+$$

ce qui explique la conductivité électrique de l'acide.

$HNO_3$ réagit sur les bases alcalines en dégageant 13,7 kcal par mole. L'acide nitrique réagit sur les métaux excepté le Pt, Rh, Ir et Au. La nature des produits dépend de plusieurs facteurs : nature , pureté et structure du métal, concentration et température de l'acide, solubilité de l'azotate dans le liquide, influence

catalytique des vapeurs nitreuses, etc.

L'attaque de l'acide sur les métaux présente deux aspects: oxydation suivie de salification ou deplacement de l'hydrogène suivie par la réduction de l'acide. Parfois, l'oxydation superficielle provoquée par l'acide concentré donne lieu au phénomène de passivité, qui consiste en formation d'une péllicule protectrice d'oxyde qui empeche l'attaque ultérieure de l'acide.

Donc , l'acide nitrique agit sur les métaux aux potentiels d'oxydation plus élevés que celui de l'hydrogène en dégageant l'$H_2$. Les métaux d'après l'hydrogène (Cu,Ag,Hg) le reduisent, tandis que le fer, le crome et l'aluminium sont passivés.

L'acide réagit comme oxydant aussi sur les sels métalliques, comme ceux ferreux, stanneux, titaneux, en les transformant en sels supérieurs.

Un grand nombre de composés organiques subissent de la part de l'acide nitrique une oxydation souvent catalysée par une trace de produit nitreux et qui devient autocatalytique. L'aldehyde formique, l'acide formique sont detruits. Mais si l'oxydation est incomplète, la fonction alcool et surtout celle aldehydique ou cétonique apparaissent fréquemment. Exemple, l'alcool donne à froid, le glyoxal, le lactose fournit acide mucique , etc.

Les mélanges sulfonitriques jouent le même rôle que l'$HNO_3$ seul, c'est-à-dire agent de nitration; l'$H_2SO_4$ retient l'eau qui se forme en réaction.

L'eau régale qui est constituée par un mélange d'acide nitrique est d'acide chlorhydrique en proportions diverses est fréquemment utilisée au laboratoire:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

C'est ce mélange qui attaque les métaux nobles :

$$HNO_3 + 3HCl + Au = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Nitrates .- Les sels métalliques simples de l'acide nitrique sont tous solubles dans l'eau. La chaleur les décompose à température plus au moins élevée.

Les sels alcalins peuvent être fondus, celui de potassium, par exemple, à 336°, celui de sodium à 308°. Au dessus de 500°, il y a formation de nitrite :

$$NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + 1/2O_2$$

Les nitrates alcalino-terreux et ceux des autres métaux se décomposent au rouge en donnant l'oxyde métallique, qui est pour les métaux à plusieurs degrés d'oxydation, toujours l'oxyde de plus haut degré stable dans les conditions thermiques utilisées :

$$Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2NO_2 + CaO + 1/2O_2$$

Ceux des métaux nobles libèrent le métal :

$$AgNO_3 \longrightarrow Ag + NO_2 + 1/2O_2$$

Les nitrates jouent le rôle des oxydants à l'état fondu :

$$KNO_3 + Na_2CO_3 + Cr_2(SO_4)_3 = Na_2CrO_4 + KNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$$

$$2KNO_3 + 2Na_2CO_3 + MnSO_4 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$$

Les nitrates alcalins intimement associés au soufre et au charbon constituent la poudre noire qui fu lontemps le seul explosif connu.

$N_2O_6$ - Trioxyde d'azote.- L'action de l'etincelle sur un mélange refroidi d'azote et de l'oxygène conduit à peroxyde .On l'obtient aussi en faisant passer dans un ozoniseur en verre un mélange de $N_2O_4$ et d'oxygène. Il se décompose rapidement en $N_2O_5$ puis en $NO_2$. Très oxydant.

$HNO_4$ - Acide perazotique .- En ajoutant avec précaution du peroxyde de potassium à une solution concentrée de nitrate de potassium, on obtient un liquide fortement alcalin précipitable par l'alcool, qui est le pernitrate de potassium.

$$KNO_3 + K_2O_2 = KNO_4 + K_2O$$

En solution aqueuse, ce sel se décompose :

$$KNO_4 + H_2O = KNO_3 + H_2O_2$$

L'acide pur a été obtenu en dissolvant de l'anhydride nitrique dans l'eau oxygénée anhydre : $N_2O_5 + H_2O_2 = HNO_4 + HNO_3$

L'acide est un liquide instable, explosif; son odeur rappelle celle du chlorure de chaux. Présente des propriétés oxydantes.

## LE PHOSPHORE

Le phosphore doit son nom à la lumière qu'il émet par oxydation lente, spontanée, à la température ordinaire.

Il existe dans la nature un grand nombre de phosphates minéraux comme : l'apatite, $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2(Cl,OH)$; la wagnérite, $Mg_3(PO_4)_2.MgF_2$, les phosphates et fluorophosphates d'aluminium, de fer, de plomb; les phosphorites (phosphates impurs) qui résulte d'apatite par l'action des agents atmosphériques ($CO_2$, $H_2O$), les guanos qui proviennent de la putréfaction des déjections et des cadavres d'oiseaux marins, qui contiennent à côté de phosphate de calcium, du phosphate de magnésium et de l'acide oxalique.

Préparation .- Il y en a plusieurs procédés :

- Procédé de Scheele ou de Pelletier : On brûle les os au rouge vif; la cendre est recueille et pulverisée. Elle contient 40% d'anhydride phosphorique, de la chaux et des oxydes métalliques

On transforme le phosphate tricalcique en métaphosphate réductible. Pour cela, on délaye la cendre dans l'eau chaude et on y a ajoute de l'acide sulfurique, en quantité calculée pour transformer le phosphate tricalcique en phosphate monocalcique soluble :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

On évapore ensuite, le liquide surneageant à consistance sirupeuse et on le mêle avec du charbon du bois:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{t^o} Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Ca(PO_3)_2 + 10\ C \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + P_4 + 10\ CO$$

La distillation du phosphore commence vers 750° et est terminé entre 1100 et 1200°. Les vapeurs sont condensés sous l'eau. La méthode n'est pas economique.

- <u>Procédé Coignet</u> : Il consiste dans le traitement par l'acide chlorhydrique étendu des os dégraissés. Le phosphate passe en solution sous forme de sel monocalcique, que l'on precipite sous forme de phosphate bicalcique par addition de chaux. Traité par l'acide sulfurique , $Ca(HPO_4)_2$ donne du $CaSO_4$ insoluble que l'on sépare par filtration. Le liquide qui contient $H_3PO_4$ est évaporé. On y ajoute du charbon de bois, on chauffe pour transformer $H_3PO_4$ en $HPO_3$ que l'on réduit après :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 + 2H_2O$$

$$CaHPO_4 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + CaSO_4$$

$$H_3PO_4 \longrightarrow HPO_3 + H_2O \quad ; \quad 2HPO_3 + 5C = 2P + 5CO + H_2O$$

- <u>Procédé Wagner</u> : On chauffe au four électrique un mélange de phosphate, de sable et de charbon; la silice déplace l'acide phosphorique qui est réduit par le charbon :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

Le phosphore ainsi obtenu n'est pas pur; il retient du phosphore rouge, des composés du silicium et de l'arsenic, provenant de l'acide sulfurique. La purification est réalisée tout d'abord par des procédés mécaniques. On filtre le phosphore fondu sur du noir animal. On le distille après dans un mélange d'eau et de gaz carbonique,. Le phosphore moulé en batons de section carrée ou triangulaire, par étirage. On le conserve sous l'eau.

Structure : isotopes, molécule.- Le phosphore naturel est constitué par un seul isotope $^{31}_{15}P$. Les isoptopes des masses 29, 30,32,33 et 34 on été obtenus artificiellement ; ils sont radioactifs.

Au-dessus de 280° le phosphore est à l'état gazeux . La densité de vapeur mesurée vers 800° (d = 4,35) conduit à la formule $P_4$, ou la distance P-P vaut 2,2 Å. A partir de 1000° la densité commence à diminuer par suite de la dissociation : $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ .

Propriétés physiques du phosphore solide. Allotropie

Toutes les préparations du phosphore se font à haute température et aboutissent à condenser rapidement la vapeur dans l'eau froide. En opérant ainsi, on obtient le phopshore blanc., mais il y en a encore d'autres formes allotropiques.

Pour le phosphore blanc on connait deux variétés , une de symétrie cubique ( variété $\alpha$) stable à la température ordinaire qui peut se transformer réversiblement à -76°9 en une variété $\beta$ de symétrie hexagonale . Ces deux formes montrent des réseaux moléculaires formés de molécules $P_4$, reliées entre elles par des liaisons

de Van der Waals, ce qui explique la faible dureté, la faible densité, la solubilité dans des solvants organiques, la volatilité, les faibles chaleurs de fusion et de vaporisation. Ces deux formes du phosphore sont instables. En effet, le phosphore blanc fondu se transforme irréversiblement, en présence d'iode comme catalyseur, en phosphore rouge : $P_{blanc} \xrightarrow{250^o} P_{rouge}$
Le P blanc est soluble dans le sulfure de carbone, le benzène et d'autres solvants organiques, tandis que celui rouge est insoluble.

Le phosphore rouge montre une structure encore moléculaire où les tétraèdre $P_4$ sont reliés par des liaisons supplémentaires sur lesquels on manque encore des renseignements. Sa densité est de 2,1-2,2 et augmente lentement par chauffage prolongé en même temps que la couleur passe à un violet foncé.

On peut dire qu'on a affaire à une allotropie monotropique c'est-à-dire une transformation dans un seul sens, $P_{blanc} \rightarrow P_{rouge}$

Contrairement à $P_{blanc}$ qui fond à $44^o1$, le $P_{rouge}$ se sublime.

La forme violete du phosphore ( métallique) a été obtenu par Hittorf à partir du phosphore rouge, par sublimation, en chauffant en tube scellé le $P_{rouge}$ à $530^o$ et en maintenant la partie supérieure du tube à $444^o$. On a, en outre, préparé des cristaux visibles à l'oeil nu, en dissolvant du phosphore dans du plomb fondu, en laissant cristalliser, et en dissolvant le métal dans l'acide nitrique. Malgré le nom qu'on lui donne parfois (P métallique) il n'est pas conductible.

Une autre variété allotropique a été signalée par Bridgman. Il s'agit du phosphore noir, ayant la couleur et la conductibilité du graphite. Il prend naissance irréversiblement lorsqu'on chauffe

le phosphore blanc à 200° sous une pression de 12000 atm. En présence du mercure, la pression de transformation abaisse.

Le phosphore noir a une densité de 2,69. Il conduit notablement le courant électrique et il est totalement insoluble dans les solvants organiques. On lui attribue une structure du type lamellaire comme le graphite.

Propriétés chimiques du phosphore .- Le phosphore se montre un élément extrêmement réactif, surtout si on le compare à son homologue l'azote. Cette réactivité diminue fortement du phosphore blanc, au phosphore rouge et après au phosphore noir.

Le phosphore blanc se combine facilement et souvent avec violence avec la plupart des métalloïdes : oxygène, halogènes, soufre. Il s'oxyde lentement à la température ordinaire en donnant une lumière verdâtre (phosphorescence). Ce phénomène s'arrête si la température est assez basse, inférieure à -7°. Si l'oxygène est sec et a une faible pression partielle l'oxydation est rapide dès 45° ; le phosphore brûle dans l'air. Le phosphore rouge est beaucoup moins réactif. Il ne brûle spontanément à l'air qu'à partir de 250°. Celui violet à 430° et le noir ne brûle pas du tout.

Il est normale d'admettre que l'emission de la lumière est due à l'oxydation de la vapeur, ce qui n'est pas le cas pour les formes qui ont des faibles tensions de vapeurs à la température ordinaires.

On a longtemps admis que l'oxydation de la vapeur de phosphore se produit en deux étapes :

$$P_4 + 3O_2 \longrightarrow P_4O_6 \quad \text{et} \quad P_4O_6 + 2O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

la deuxième seule étant accompagnée d'émission de lumière.

La luminiscence du phosphore blanc constitue un test extrêmement sensible (test de Mitscherlich) , utilisé notamment en toxicologie pour rechercher le phosphore.

Les diverses variétés du phosphore se combinent à tous les halogènes à des températures variables, en dégageant des quantités de chaleur qui diffèrent d'une variété à l'autre.

Il y a également combinaison avec la plupart des métaux, en formant des phosphures . On a aussi des exceptions. L'argent qui ne donne pas de phosphure à la température ordinaire, ni à chaud, dissout une quantité importante de phosphore à partir de sa température de fusion, 960°. Par un phénomène analogue à celui de la dissolution de l'oxygène, le phopshore se trouve éliminé brutalement au moment de la solidification de l'argent. L'or ne se combine pas au phosphore. Le plomb dissout le phosphore dès sa température de fusion et le restitue cristallisé sous la forme rouge, au moment de la solidification.

Le phosphore joue le rôle de réducteur aussi vis-à-vis des corps composés. Ainsi l'eau est réduite à l'état de vapeur à 600° avec formation d'acide phosphorique :

$$P_4 + 16H_2O \xrightarrow{600^\circ} 4H_3PO_4 + 10H_2$$

Le mono- et le dioxyde de carbone sont réduits au rouge avec mise en liberté du carbone et dégagement de chaleur:

$$P_4 + 10\,CO = P_4O_{10} + 10\,C$$

Certains acides et sels mineraux oxygénés sont réduits à diverses températures :

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

$$5AgNO_3 + P + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HNO_3 + 5Ag$$

Le phosphore blanc, mais non les autres variétés , attaque les lessives alcalines. Il y a une dismutation du phopshore avec formation d'hypophosphite et de phosphure d'hydrogène :

$P_4 + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$

Action physiologique.- Le phopshore combiné joue un rôle très important dans le règne animal. Cependant, à l'état libre, et sous forme blanche il est très toxique; il est considéré un des poisons les plus violents que l'on conaisse. Cette action est due à son affinité pour l'oxygène qui entraîne son disparition dans le sang.

COMPOSES HYDROGENES DU PHOSPHORE

On connait plusieures combinaisons de phopshore et de l'hydrogène. Un composé gazeux à la température ordinaire $PH_3$, un liquide $P_2H_4$ et plusieurs solides, $P_{12}H_6$, $P_9H_2$, $P_5H_2$ qui sont mal définis.

Hydrure de phosphore $PH_3$ (Hydrogène phsphoré ou phosphine)

L'action de l'eau sur une phosphure métallique fournit de $PH_3$:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

souillé de $P_2H_4$ qui sera absorbé sélectivement par barbotage des gaz dans l'alcool.

Cet hydrure se forme aussi quand on chauffe du phosphore blanc dans une solution de soude caustique à 20% environ. Il y a deux réactions qui se produisent simultanément : la dismutation du phosphore et la réduction de la solution alcaline avec dégagement d'$H_2$:

$$P_4 + 3H_2O + 3NaOH = 3NaH_2PO_2 + PH_3$$

$$P_4 + 4H_2O + 4NaOH = 4NaH_2PO_2 + 2H_2$$

Le gaz qui se dégage brûle au contact de l'air à cause de la

présence de traces de $P_2H_4$ .

Une préparation simple du $PH_3$, non spontanément inflammable, consiste à chauffer, au-dessus de leur température de fusion, des cristaux d'acide phosphoreux . Il y a dismutation :

$$4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

<u>Propriétés physiques et chimiques</u> .- Le $PH_3$ est un gaz incolore à une odeur d'ail. Peu soluble dans l'eau, facilement liquéfiable (Eb = -87°5). Son dissolvant le plus utilisé est le chlorure cupreux en solution chlorhydrique. On peut absorber plus de 80 volumes de gaz pour un de liquide. Il se forme $CuCl_2.2PH_3$ qui dissocie par élévation de température.

L'hydrure de phosphore est très instable :

$$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2 \quad (\text{ au-dessus de } 400^\circ)$$

À l'air à 150° il y a formation de $H_3PO_4$. En présence de $P_2H_4$ il s'inflamme à la température ambiante :

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

Les halogènes réagissent avec un fort dégagement de chaleur et de lumière : $PH_3 + 4Cl_2 = PCl_5 + 3HCl$

Le phosphure d'hydrogène réduit l'$H_2SO_4$, l'$HIO_3$, le $NO_2$, les sels métalliques ($AgNO_3$, $CuSO_4$) :

$$PH_3 + 4H_2SO_4 = 4SO_2 + H_3PO_4 + 4H_2O$$

$$PH_3 + 4CuSO_4 + 4H_2O = H_3PO_4 + 4Cu + 4H_2SO_4$$

Le $PH_3$ donne avec facilité des sels de phosphonium qui sont moins stables que ceux d'ammonium; l'iodure et le bromure sont les

$$PH_3 + HX = PH_4X$$

seuls qui s'obtiennent facilement en cristaux stables à la température ordinaire.

$PH_3$ réagit à chaud sur la plupart des métaux en donnant de l'hydrogène et du phosphure métallique .

Des radicaux carbonés ($R = CH_3$, $C_2H_5$, $C_6H_5$ ) peuvent se substituer aux hydrogènes et donner naissance à des composés $PR_3$. qui sont des bons ligands.

Hydrure $P_2H_4$ ou diphosphine .- Cet hydrure, homologue de l'hydrazine, se forme en même temps que $PH_3$:

$$6P + 4KOH + 4H_2O = P_2H_4 + 4KH_2PO_2$$

ou dans l'action de l'acide nitreux sur le phosphure gazeux :

$$2PH_3 + 2HNO_2 = P_2H_4 + 2NO + 2H_2O$$

À la température ordinaire c'est un liquide (Eb = 52°) très réfringent, spontanément inflammable: $P_2H_4 + 7/2O_2 = P_2O_5 + 2H_2O$
$P_2H_4$ est très instable. A la lumière,dès la température ordinaire se dédouble : $3P_2H_4 \rightarrow 4PH_3 + 2P$

Il est si peu maniable que l'on n'a même pas tenté de préparer des composés d'addition ou de substitution.

COMPOSES HALOGENES DU PHOSPHORE

Dans ces dérivés halogénés et dans les composés qui s'y rattachent (oxyhalogénures), le phosphore possède les nombres d'oxydation +3 et +5, selon qu'il engage seulement trois covalences, ou qu'il mette en jeu, en plus, ses électrons $3s^2$. Ces dérivés auront comme formules $PX_3$ trihalogénures, $PX_5$ pentahalogénures, $POX_3$ oxyhalogénures.

$PF_3$- Trifluorure de phosphore.- On l'obtient par double décomposition entre $AsF_3$ et $PCl_3$:

$$PCl_3 + AsF_3 = PF_3 + AsCl_3$$

ou dans la réaction suivante :

$$2PBr_3 + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnBr_2$$

C'est un gaz incolore, ne fumant pas à l'air lorsqu'il est pur, liquéfiable à $-10^o$. Avec l'oxygène donne un mélange détonant. Additione des halogènes en formant pentahalogénures :

$$PF_3 + X_2 \; (F_2, Cl_2, Br_2) = PF_3X_2$$

$$PF_3 + O_2 = POF_3$$

L'eau le décompose : $PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HF$

Attaque le verre : $4PF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2P_2O_3$

$PF_5$- Pentafluorure de phosphore .- On l'obtient par action du phosphore sur le pentafluorure d'iode :

$$2P_{rouge} + 2IF_5 = 2PF_5 + I_2$$

ou par action du $AsF_3$ sur le $PCl_5$ :

$$3PCl_5 + 5AsF_3 = 3PF_5 + 5AsCl_3$$

Gaz incolore, odeur désagréable, fumant à l'air, liquéfiable à $+16^o$ et une pression de 23 atm.

A basse température se combine à $NO_2$ en donnant un composé blanc $2PF_5.N_2O_4$ , que l'eau le décompose.

Avec de l'eau il se forme $POF_3$ ou $H_3PO_4$ :

$$PF_5 + H_2O = POF_3 + 2HF$$

$PCl_3$ - Trichlorure de phosphore .- On le prépare par action directe du chlore sur le phosphore en excès :

$$P_{fondu} + 3/2Cl_2 \rightarrow PCl_3 + 75 \text{ kcal}$$

C'est le phosphore rouge qui est choisi car la réaction menée avec le phosphore blanc est trop violente.

C'est un liquide incolore, très mobile et réfringent, fumant à l'air et d'une odeur piquante. Soluble dans le benzène et le $CS_2$.

Le chlorure possède une très grande réactivité chimique.

$PCl_3$ dispose d'un doublet libre et c'est pour cela qu'il peut le donner à un accepteur ou bien on peut contracter deux liaisons covalentes supplémentaires dans des réactions d'addition.

Ainsi avec l'oxygène forme $POCl_3$ :

$$2PCl_3 + O_2 = 2POCl_3 \text{ (oxychlorure de phosphore)}$$

avec le soufre : $2PCl_3 + 2S = 2PSCl_3$ (thiochlorure de phosphore)

ou avec le $SO_2$ : $3PCl_3 + SO_2 = 2POCl_3 + PSCl_3$

$PCl_3$ peut remplacer totalement ou en partie l'oxyde de carbone dans les métaux-carbonyles .

$$Ni(CO)_4 + 4PCl_3 = Ni(PCl_3)_4 + 4CO$$

Avec les halogénes forme des nouvelles liaisons :

$$PCl_3 + F_2 = PCl_3F_2$$

$PCl_3$ est un chlorure acide. Par hydrolyse se forme $H_3PO_3$ et HCl : $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$

Avec l'alcool méthylique il se forme l'acide métylphosphoreux

$$PCl_3 + 2H_2O + CH_3OH \longrightarrow O - P \begin{cases} OH \\ OH \\ CH_3 \end{cases} + 3HCl$$

<u>$PCl_5$- Pentachlorure de phosphore</u> .- Peut être obtenu par action du chlore en excès sur le phosphore rouge; cependant on préfère le plus souvent traiter $PCl_3$ par un courant de chlore.

Le pentachlorure est, à la température ordinaire, un solide blanc,cristallisable par sublimation. À l'état gazeux la densité de vapeur correspond à la molécule $PCl_5$ qui a une structure d'une bipyramide dont la base est un triangle équilateral: le phosphore se situe au centre de gravité de ce triangle. Les chlores sont placés aux cinq sommets de la bipyramide et sont liés par covalence

au phosphore. Les cinq atomes de chlore ne sont pas équivalents: ceux qui sont situés aux sommets du triangle équilatéral sont caractérisés par une distance P-Cl = 2,03Å. Les deux autres sont plus éloignés: 2,12Å. Le liquide est formé lui aussi de molécule $PCl_5$. Dans l'état solide, les rayons X montrent que le pentachlorure est un composé ionique formé de $(PCl_6)^-(PCl_4)^+$. Cette structure ionique existe toujours dans certains solvants organiques, comme le nitrobenzène.

Propriétés chimiques .- Les réactions chimiques qui donnent $PCl_5$ peuvent se grouper ainsi :

- $PCl_5$ est un composé instable : $PCl_5 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_3 + Cl_2 - q$

Cette instabilité fait de $PCl_5$ un agent de chloration puissant et commode , employé surtout en chimie organique.

- $PCl_5$ est un chlorure acide. L'hydrolyse totale de $PCl_5$ conduit à l'acide orthophosphorique $H_3PO_4$, $H_3PO_3$ étant instable:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

L'hydrolyse de $POCl_3$ est si rapide qu'on peut pas séparer les deux stades.

- $PCl_5$ est un générateur de macromolécules phosphorées : l'action du $PCl_5$ sur le $NH_4Cl$ dissous dans un solvant inerte donne la réaction globale :

$$n(PCl_5 + NH_3) \rightarrow 3nHCl + (PNCl_2)_2$$

Le chlorure de phosphonitrile se présente sous des états de condensation différents. Ces polymères sont volatils et peuvent être séparés par distillation. L'étude par diffraction électronique et rayons X montre que le trimère et le tétramère ont une structure

cyclique :

Trimère $(PNCl_2)_3$ Tétramère $(PNCl_2)_4$

Tandis que le trimère est un cycle plan, celui octogonal du tétramère est gauche, en dents de scie analogue au cycle de molécules $S_8$ et $S_4N_4$. Cette configuration est très stable est l'hydrolyse est très difficile.

L'oxychlorure de phosphore, $POCl_3$ .- Cet oxychlorure se forme par oxydation de $PCl_3$ (par $KClO_3$, par exemple) ou par l'hydrolyse de $PCl_5$ à une quantité d'eau calculée.

$POCl_3$ peut également être préparé à partir du phosphate tricalcique qu'on le chauffe dans un courant de chlore en présence du charbon :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6Cl_2 + 6C = 2POCl_3 + 6CO + 3CaCl_2$$

C'est un véritable chlorure de l'acide orthophosphorique. Il est moins rapidement hydrolysé que les chlorures de phosphore :

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

C'est un agent chlorurant . Par exemple, la réaction suivante le montre :

$$3HNO_3 + POCl_3 = 3ClNO_2 + H_3PO_4$$

chlorure d'azotyle

Les autres halogénures du phosphore sont moins importants de point de vue pratique.

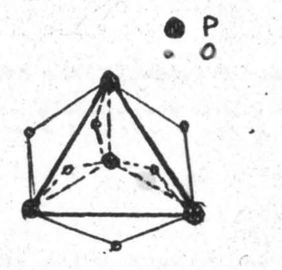
## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

Le phosphore présente une affinité considérable pour l'oxygène. Il s'oxyde spontanément dès 45° en donnant des fumées blanches d'anhydride phosphorique $P_2O_5$. On connait également les oxydes $P_2O_3$ et $P_2O_4$.

L'anhydride phosphoreux, $P_2O_3$ ($P_4O_6$).- On l'obtient en faisant passer un courant d'air sec sur du phosphore bien sec. $P_2O_3$ est retenu dans un tube en U plongeant dans un mélange réfrigérant. On le debarasse de phosphore rouge par des cristallisations dans le $CS_2$ à -18°, en atmosphère de gaz carbonique. On peut pas l'obtenir à partir de l'acide par déshydratation, mais par action du $PCl_3$ sur l'acide :

$$H_3PO_3 + PCl_3 = P_2O_3 + 3HCl$$

Propriétés .- C'est un corps solide, transparent et cristallin Par sublimation dans le vide on obtient des cristaux monocliniques Fond à 23° en donnant un liquide mobile. A l'état solide est dimère; les atomes de phopshore se trouvent au sommets d'un tetraèdre et les six atomes d'oxygène liés chaqun à deux atomes de phosphore. (Figure 12)



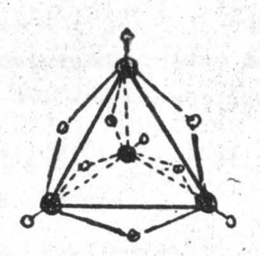


Figure 12 - Structure moléculaire de $P_4O_6$ et $P_4O_{10}$

Au-dessus de 200°, $P_4O_6$ se décompose par dismutation en

donnant du phosphore rouge et un oxyde do formule brute $PO_2$, dont la densité de vapeur correspond à $P_8O_{16}$ :

$$8P_4O_6 \rightarrow 3P_8O_{16} + 8P$$

L'anhydride phopsforeux s'oxyde facilement. Il s'inflamme vers 70° dans l'air et dès la température ordinaire dans le chlore. Il y a formation de $P_2O_5$ et $PCl_3$.

Dissous dans l'eau froide, il donne l'acide phosphoreux, tandis qu'avec l'eau chaude il y a mise en liberté de phosphore rouge, d'hydrure $PH_3$ et d'acide phosphorique :

$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$ (à froid)

$2P_2O_3 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$ ( à chaud)

Hémipentaoxyde de phopshore (anhydride phosphorique), $P_2O_5$

Le phosphore rouge et le phosphore blanc brûlent dans l'air et dans l'oxygène en donnant l'oxyde $P_2O_5$ avec un fort dégagement de chaleur : $4P + 5O_2 = P_4O_{10} + 2x\ 370$ kcal

Pour avoir $P_2O_5$ pur il faut le chauffer dans l'oxygène, ou, mieux encore, le distiller dans ce gaz.

Propriétés .- C'est un corps solide, blanc en poudre très légère, volatil au rouge. Les changements d'état sont compliqués par l'existence de plusieurs variétés : une variété hexagonale obtenue par combustion du phosphore blanc à température très élevée, une variété orthorombique, obtenue par chauffage de la variété hexagonale vers 500° et un variété quadratique obtenue par chauffage de la variété orthorombique vers 600-700°.

Dans les trois états, densité, cryoscopie, étude aux rayons X indiquent une structure dimère $P_4O_{10}$. Cette structure est très étroitement liée à celle de $P_4O_6$. Il existe simplement un atome

d'oxygène supplimentaire sur chaque phosphore par mise en jeu du doublet électronique $3s^2$ inoccupé dans $P_4O_6$.

$P_4O_{10}$ est le plus stable des composés oxygénés du phosphore. Il est très difficile à reduire. La réduction est possible avec le carbone ou le bore à très haute température :

$$P_4O_{10} + 10\ C = 4P + 10\ CO$$

Le calcium réagit avec explosion : $8Ca + P_2O_5 = Ca_3P_2 + 5CaO$

L'anhydride phosphorique présente une grande affinité pour l'eau. Avec un excès d'eau on obtient l'acide orthophosphorique

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$,

et avec une quantité insuffisante on obtient l'acide metaphosphorique : $P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$

En raison de son affinité pour l'eau, $P_4O_{10}$ est utilisé comme déshydratant pour dessécher les gaz et comme agent de préparation de certains anhydrides ($N_2O_5$) à partir des acides correspondants.

Oxyde de phosphore $P_8O_{16}$.- Par chauffage à l'abri de l'air vers 210° du $P_4O_6$ on a lieu la réaction :

$$8P_4O_6 \longrightarrow 3P_8O_{16} + 8P_{rouge}$$

La constitution de cet oxyde est mal connue. On peut seulement affirmer qu'il s'agit d'un polymère $(PO_2)_n$. C'est un solide blanc, volatil à 200°; cette propriété permet de le séparer de P rouge lorsqu'il est préparé par chauffage de $P_4O_6$. En présence de l'eau il donne un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique.

## Les acides oxygénés du phosphore

Il existe trois séries des acides :

- orthoacides de formules génerale $H_3PO_n$ ( n = 2-5)

- métaacides de formule générale $HPO_n$ (n = 2,3)

- diacides de formule générale $H_4P_2O_n$ ( n = 5-8)

Les orthoacides du phosphore. Acide hypophosphoreux, $H_3PO_2$. -

On l'obtient, en chauffant, au voisinage de l'ébullition, une solution de baryte dans laquelle on a introduit un morceau de phosphore blanc :

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3BaH_2PO_2$$

Par addition d'acide sulfurique, on précipite le baryum et libère l'acide. En concentrant, à froid dans le vide, on obtient des cristaux, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, de formule $H_3PO_2$.

$$O \leftarrow P(OH)(H)(H) \quad (I) \quad ou \quad HO - \overset{H}{\underset{\uparrow}{P}} - OH \quad (II)$$

C'est donc un monoacide d'après la formule I et un diacide d'après la formule II.

On a objecté que la I-ere formule attribue au phosphore la valence 5, ce qui ne s'accorde pas avec les propriétés reductrices de l'acide. Il y a donc une tautomerie entre les deux formules. Une explication pour le pouvoir réducteur on la trouvé en addmetant que l'oxydation se fait non par une perte d'électrons , mais par une redistribution du nuage électronique autour de l'atome de phosphore.

Le seul sel de sodium connu a pour formule $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ,mais les deux hydrogènes sont remplacés par des radicaux alcooliques en obtenant les acides phosphiniques :

$$\begin{matrix} R \searrow & & \nearrow O \\ & P & \\ R' \swarrow & & \searrow OH \end{matrix}$$

L'acide chauffé fond vers $26^o$ et se décompose dès $100^o$ :

$$3H_3PO_2 \rightarrow 2PH_3 + H_3PO_4$$

L'acide et ses sels sont extrêmement réducteurs . Ainsi les halogénes, les chlorates, les iodates, les permanganates, les sels métalliques ( Hg,Cu,Ag,Au) sont réduits, l'acide s'oxydant à un état supérieur:

$$H_3PO_2 + I_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HI \; ; \; 3H_3PO_2 + KClO_3 = 3H_3PO_3 + KCl$$

$$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + H_3PO_4 + 2H_2SO_4$$

L'acide hypophosphoreux réduit aussi les sels d'arsenic , ce qui le différencie des phosphites.

$$2AsCl_3 + 3H_3PO_2 + 6H_2O = 2AsH_3 + 6HCl + 3H_3PO_4$$

Acide phosphoreux, $H_3PO_3$ .- L'acide orthophosphoreux se prépare par hydrolyse controlée du trichlorure de phosphore :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Par distillation sous pression réduite, on élimine HCl et une partie de l'eau.Il se forme des cristaux déliquescents, fondant à 73°. On peut l'obtenir aussi par hydratation ménagée de l'anhydride phosphoreux $P_4O_6$ .

La formule développée la plus simple qu'on puisse concevoir (I) n'explique pas la propriété de cet acide de n'avoir que deux fonctions acides. Il faut donc le représenté encore par une autre structure (II) ou la liaison P-H n'étant ionisable, seuls deux atomes d'hydrogènes sont responsable de l'acidité.

```
              OH                OH
   HO - P <               O  -  P  -  OH
              OH                |
                                H
     (I)                       (II)
```

L'hydrogène relié directement au phosphore n'est pas remplaçable par un métal, mais seulement par des radicaux organiques.

en formant des esters. Ces deux structures de stabilité assez voisine se manifestent dans une isomérie des esters :

```
RO\     /OR                          OR
    P            et                  |
    |                          O <- P - OR
    OR                               |
                                     R
```

triester phosphoreux      diester de l'acide phosphorique

L'acide orthophosphoreux est un acide de force moyenne dont les solutions sont instables à chaud et donnent lieu à une réaction de dismutation :

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

L'acide et ses sels sont des réducteurs moins forts que l'acide hypophosphoreux:

$$H_3PO_3 + 2AgNO_3 + H_2O = Ag + H_3PO_4 + 2HNO_3$$

De même les sels de cuivre, de mercure, d'or, sont réduits à l'état métallique, les chromates à l'état trois , etc:

En échange, l'hydrogène à l'état naissant le réduit jusqu'à $PH_3$ : $H_3PO_3 + 6H = PH_3 + 3H_2O$

Acide orthophosphorique, $H_3PO_4$ .- On peut le préparer par action de l'eau sur l'anhydride phosphorique :

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$$

- en oxydant le phosphore par l'acide nitrique dilué; la réaction est très violente et dangéreuse avec l'acide nitriqúe conc.

$$2H_2O + 3P + 5HNO_3 = 3H_3PO_4 + 5NO$$

- la méthode la plus utilisée part du phosphate de calcium qui est traité par l'acide sulfurique :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Pour isoler $H_3PO_4$, la solution est concentrée par évaporation

sous basse pression au voisinage de la température ordinaire, car la concentration à chaud conduit à une polymérisation.

Mais le processus de purification est bien plus compliqué à cause de la présence de beaucoup d'impuretés.

Propriétés physiques et chimiques .- Se présente sous forme des cristaux déliquescents prismatiques orthorombiques fondant vers 40°. L'évaporation d'une solution pure d'acide permet d'obtenir des cristaux d'un hydrate $2H_3PO_4.H_2O$ qui fond vers 29°. L'eutectique de cet hydrate et de l'eau a 62% $H_3PO_4$. L'acide commerciel a une concentration de 98% .

L'acide orthophosphorique est un triacide ; la première fonction acide correspond à un pH de 1,52 en solution N/10; c'est un acide assez fort.

$$O \leftarrow P \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix}$$

Sur l'action de la chaleur, l'acide perd de l'eau en donnant de l'acide pyrophosphorique ou metaphosphorique :

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 \quad \text{ou} \quad H_3PO_4 \rightarrow HPO_3 + H_2O$$

Bien qu'il soit le plus stable des acides du phosphore il présente des propriétés oxydantes sur le carbone, sur l'hydrogène, même sur le phosphore :

$$4H_3PO_4 + 5C = 4P + 5CO_2 + 6H_2O$$

$$3H_3PO_4 + 8P + 12H_2O = 8H_3PO_3 + 3PH_3$$

Le fluor le transforme, s'il se trouve en solution à des températures inférieures à 10°, en acide peroxophosphorique :

$$H_3PO_4 + F_2 + H_2O = H_3PO_5 + 2HF$$

Etant peu volatil , il déplace à chaud les acides nitrique

et chlorhydrique de leur sels.

Orthophosphates métalliques .- Il existe trois séries de phosphates de la plupart des métaux, en particulier des métaux alcalins et alcalino-terreux. On les désigne le plus souvent sous le nom de phosphates mono-, di- et trimétalliques ou primaires, secondaires et tertiares.

De nombreux phosphates sont peu solubles et peuvent être précipités par un phosphate alcalin en milieu neutre. Ils se redissolvent en milieu acide, en particulier dans l'acide nitrique.

On connait plusieurs phosphates où les hydrogènes de l'acide sont replacés par des métaux différents. Le plus important est le phosphate ammoniaco-magnésien $MgNH_4PO_4.6H_2O$ insoluble, qui sert au dosage pondéral de l'anion $PO_4^{3-}$ ou de $Mg^{2+}$. Par calcination se forme le pyrophosphate de magnésium :

$$2NH_4MgPO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

La calcination des phosphates diacides alcalins donne naissance aux métaphosphates : $nNaH_2PO_4 \rightarrow nH_2O + (NaPO_3)_n$

La calcination des phosphates monoacides alcalins donne les pyrophosphates : $2Na_2HPO_4 \rightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$

Les phosphates sont beaucoup utilisés comme engrais. Comme le phopshate tricalcique naturel est insoluble il n'est pas assimilé par les plantes. Il faut donc le transformer dans d'autres sels solubles. En le traitant par l'acide sulfurique, par exemple, il se forme un mélange appelé superphosphate :

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2SO_4 \rightarrow 6CaSO_4 + 3CaH_4(PO_4)_2$$

Le phosphate d'ammonium $(NH_4)H_2PO_4$ est utilisé tel qu'il est. On utilise de plus en plus le phopshate dicalcique, $CaHPO_4$

sel insoluble, mais cependant assimilable par les plantes. Pour l'obtenir, on traite le phosphate naturel par de l'acide chlorhydrique en proportion suffisante pour que tout l'acide phosphorique se trouve solubilisé à l'état de phosphate monocalcique; on ajoute ensuite du carbonate de calcium ou de la chaux éteinte en proportion calculée pour précipiter le phosphate dicalcique :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4.2H_2O$$

$H_3PO_5$- Acide peroxomonophosphorique .- On l'obtient par action de l'eau oxygénée sur l'anhydride phosphorique :

$$P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$$

ou par décomposition de l'acide peroxodiphosphorique :

$$H_4P_2O_8 + H_2O = H_3PO_5 + H_3PO_4$$

C'est un acide instable en solution concentrée en libérant de l'oxygène : $H_3PO_5 = H_3PO_4 + 1/2O_2$

Présente des propriétés oxydantes :

$$H_3PO_5 + 2HI = H_3PO_4 + I_2 + H_2O$$

$$5H_3PO_5 + 2MnSO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5H_3PO_4 + 2H_2SO_4$$

Les métaacides du phosphore. Acide métaphosphoreux $HPO_2$

On l'obtient par combustion lente du $PH_3$ sous faible pression (25 mm Hg) : $PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$

Il se transforme rapidement en présence de l'eau dans l'acide phopshoreux : $HPO_2 + H_2O = H_3PO_3$

Acide métaphosphorique, $HPO_3$ .- Par chauffage lent à 320-400° dans un courant d'air de l'acide orthophosphorique on obtient une masse vitreuse qui est l'acide métaphosphorique polymérisé.

On connait deux états de polymérisation :

- l'acide trimétaphosphorique résulte de l'association de trois tétraèdres et

- l'acide tétramétaphosphorique qui comporte un anneau à quatre tétraèdres :

(a) (b)

a) Structure de l'ion trimétaphosphate

b) Structure de l'ion tetramétaphosphate

Ils subissent une lente rehydratation en solution aqueuse, avec au début d'un simple ouverture du cycle et formation d'acide triphosphorique :

$$H_3P_3O_9 + H_2O = H_5P_3O_{10}$$

Une hydrolyse ultérieure coupe la chaîne avec formation d'acide orthophosphorique :

$$H_5P_3O_{10} + 2H_2O = 3H_3PO_4$$

La préparation habituelle des acides métaphosphoriques se fait par déshydratation de l'orthophosphate diacide de sodium :

$$2NaH_2PO_4 \xrightarrow[200^\circ]{} H_2O + Na_2H_2P_2O_7$$

$$3Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow[270^\circ]{} 3H_2O + 2Na_3P_3O_9$$

Les métaphosphates sont des polymères cycliques ou en chaînes ayant un degré élevé de polymérisation.

Le métaphosphate de sodium dissout les oxydes métalliques en

donnant des verres différement colorés . Ainsi le cobalt donne un verre bleu. On forme directement une perle de métaphosphate sur une boucle de platine en chauffant, dans la flamme du chalumeau, le "sel de phosphore" du commerce, $NH_4NaHPO_4.4H_2O$.

Les métaphosphates alcalinoterreux, chauffés au-dessus de $1500^{o}$, perdent de l'oxyde $P_2O_5$ et se transforment en orthophosphates :

$$NaPO_3 + CoO = CoNaPO_4$$

$$3Ca(PO_3)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2P_2O_5$$

Les polymétaphosphates cycliques montrent de faibles possibilités d'extension . Leur forme générale est $(M^{I}PO_3)_n$ où n est 3 ou 4 et les structures sont semblables à celles des acides.

Les polyphosphates en chaîne simple de formule générale $M^{I}_{n+2}\,P_nO_{3n+1}$ peuvent depasser la valeur 4 pour n .

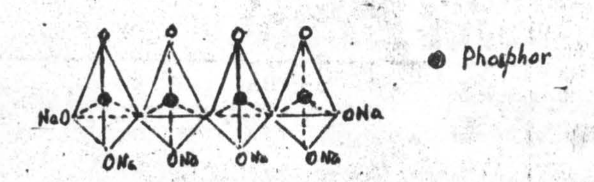



Figure 13 . Structure de $Na_6P_4O_{13}$

Les polyphosphates bi- et tridimensionnels de formule générale $M^{I}_{n-2x}\,P_nO_{3n-x}$ présentent des liaisons P-O-P dans deux ou trois directions dans l'éspace. (Figure 14 ).

```
     O          ONa        O          ONa
     ↑          |          ↑          |
   - P - O  -   P  - O  -  P  - O  -  P  - O -
     |          ↓          |          ↓
     |          O          |          O
     O                     O
     |          O          |          O
     |          ↑          |          ↑
   - P - O  -   P  - O  -  P  - O  -  P  - O -
     ↓          |          ↓          |
     O          ONa        O          ONa
```

Figure 14

Structure d'un polyphosphate bidimensionnel

Les diacides du phosphore , $H_4P_2O_n$

L'acide pyrophosphoreux , $H_4P_2O_5$ .- On obtient pas l'acide directement , mais par l'intermédiaire d'un sel :

$$BaH_2(HPO_3)_2 \rightarrow BaH_2P_2O_5 + H_2O$$

Ce sel, traité en solution diluée, par l'acide sulfurique, donne l'acide pyrophosphoreux , très instable, qui reprend rapidement de l'eau pour revenir à l'état d'acide orthophosphoreux.

On a cependant pu le faire cristalliser en aiguilles en déshydratant $H_3PO_3$ par $PCl_3$ vers $30^o$ et en laissant le liquide obtenu sur $P_2O_5$: $5H_3PO_3 + PCl_3 = 3H_4P_2O_5 + 3HCl$

On a proposé pour cet acide une structure qui rend compte de sa bibasicité :

```
          H
         /
O ←—P ——OH
         \
          O
         /
O ←—P ——OH
         \
          H
```

En le chauffant dismute :

$$2H_2O + 2H_4P_2O_5 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

L'acide hypophosphorique, $H_4P_2O_6$ .- On le trouve parmi les produits d'oxydation lente du phosphore blanc en présence d'air et d'eau.ou par oxydation avec d'autres oxydants comme $CaOCl_2$, $KMnO_4$, $H_2O_2$ en solution alcaline :

$$2P + 2H_2O + 2O_2 \rightarrow H_4P_2O_6$$

$$6P + 8KMnO_4 + 4KOH = 3K_4P_2O_6 + 8MnO_2 + 2H_2O$$

L'acide hypophosphoreux est un intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide orthophosphorique . Étant un acide tetrabasique, la formule développée rend compte de cette constatation.

$$\begin{array}{ccccc} & OH & & OH & \\ & | & & | & \\ O \leftarrow & P & — & P & \rightarrow O \\ & | & & | & \\ & OH & & OH & \end{array}$$

L'acide se présente sous forme des cristaux incolores, fusibles à 55°, très hygroscopique. En présence d'une petite quantité d'eau, les cristaux sont détruits :

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$$

Il est réducteur (décoloration lente du permanganate), mais moins que l'acide phosphoreux :

$$5H_4P_2O_6 + 2KMnO_4 + 2H_2O + 3H_2SO_4 = 10H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

En neutralisant la solution d'acide par du carbonate de sodium, on précipite les hypophosphates $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ ou $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$.

Le diamagnétisme de la molécule et les mésures cryoscopiques montrent qu'il s'agit bien d'un dimère $(H_2PO_3)_2$.

L'acide pyrophosphorique, $H_4P_2O_7$ .- Entre 200° et 215°, l'acide orthophosphorique perd de l'eau de constitution en donnant l'acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$. Mais on peut pas s'arrêter exactement au point voulu et obtenir ainsi l'acide pur.

On réalise plus aisément cette déshydratation en chauffant légèrement un mélange d'acide ortho- et d'oxychlorure de phosphore qui agit comme déshydratant :

$$5H_3PO_4 + POCl_3 \rightarrow 3H_4P_2O_7 + 3HCl$$

En évaporant la solution obtenue dans le vide, et en refroidissant vers -10°, on obtient des cristaux de $H_4P_2O_7$ pur.

Plus utilisée est la méthode qui passe par l'intermédiaire d'un pyrophosphate : $2Na_2HPO_4 \xrightarrow{t^o} Na_4P_2O_7 + H_2O$

Ce sel de sodium est passé au sel de plomb qu'on purifie facilement. La suspension aqueuse est décomposée par un courant d'hydrogène sulfuré: $Pb_2P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2PbS$

Le phosphate ammoniaco-magnésien perd aussi de l'eau à chaud et de l'ammoniac :

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

L'acide pur se présente sous forme des aiguilles microscopiques, déliquescents. C'est un acide tetrabasique, donc la formule est la suivante :

$$O \leftarrow \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{P}} - O - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{P}} \rightarrow O$$

Il hydrolyse en donnant de l'acide orthophosphorique :

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$$

<u>L'acide peroxodiphosphorique</u> , $H_4P_2O_8$.- L'oxydation anodique de l'ion phosphorique (en solution de $K_2HPO_4$, mais non de $Na_2HPO_4$) conduit à la formation de peroxodiphosphate de potassium :

$$2PO_4^{3-} \rightarrow P_2O_8^{4-} + 2e \text{ (oxydation anodique)}$$

$$P_2O_8^{4-} \xrightarrow{(+H_2O)} PO_5^{3-} + PO_3^{-} \quad \text{(hydrolyse)}$$

Ces peroxophosphates sont très instables et perdent rapidement leur oxygène en solution. Présentent donc des propriétés oxydantes.

On peut obtenir l'acide par oxydation avec l'eau oxygénée de l'acide pyrophosphorique :

$$H_4P_2O_7 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$$

La formule développée contient un groupement peroxo :

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > \underset{\downarrow \atop O}{P} < O - O > \underset{\downarrow \atop O}{P} < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

## L'ARSENIC - As

Etat naturel . L'arsenic est un élément qu'on rencontre, mais en petites quantités, à l'état natif. C'est une masse grise, de texture lamellaire souillée notamment par l'antimoine, par le bismuthe et le fer. Sous la forme combinée il est assez abondant et reparti sur toute la surface du globe terrestre.

Les minerais les plus répandus sont le réalgar $As_4S_4$ rouge monoclinique et l'orpiment $As_2S_3$ jaune , également monoclinique. On trouve aussi un nombre considérable d'arséniures métalliques (de cobalt, de nickel et de fer) et de sulfoarséniures, dont le plus important est le mispickel, FeAsS. Parmi les produits d'altération de ces minéraux primaires, il faut en outre citer l'oxyde $As_2O_3$ qui apparaît sous deux formes allotropiques, l'arsénolite et la claudelite.

Préparation de l'arsenic.- L'arsenic est volatil avant le rouge sombre, ce qui facilite sa préparation et sa purification.

On peut donc, l'obtenir industriellement, soit par sublimation de l'arsenic natif de sa gangue, soit par calcination à l'abri de l'air du mispickel , de la cobaltite ou d'autre sulforaséniure:

$$4FeAsS \longrightarrow 4FeS + As_4$$

Si on fait le grillage de ces composés on passe par $As_2O_3$ qui sera ensuite réduit :

$$As_2S_3 + 7/2O_2 = 2SO_2 + As_2O_3$$

$$2As_2O_3 + 3C = As_4 + 3CO_2$$

La purification se fait par redistillation en présence d'un peu de charbon de bois qui crée une atmosphère réductrice.

Formes allotropiques. Propriétés physiques de l'arsenic.-

L'arsenic se présente sous plusieures formes mais deux d'entre elles sont plus importante : l'arsenic jaune cristallisant dans le système cubique et l'arsenic gris ou métallique qui cristallise dans le système hexagonal. La première forme est soluble dans le sulfure de carbone, est très instable et se transforme spontanément en arsenic métallique qui est insolubble dans le $CS_2$.

L'arsenic jaune s'obtient en condensant brusquement à l'abri de la lumière, la vapeur d'arsenic dans de sulfure de carbone maintenu à $0^oC$. Par évaporation du solvant à basse température ($15^o$) et refroidissement de la solution concentrée ($-70^o$) on obtient une masse jaune, cristalline, légèrement soluble dans la glycérine et le benzène. La cryoscopie conduit à attribuer à la molécule d'arsenic dissoute la formule $As_4$, correspondant à celle du phosphore blanc.

On ne peut conserver cette forme qu'à l'abri de la lumière et à basse température.

L'arsenic gris ou métallique est la variété ordinaire, celle que l'on obtient par des diverses réactions. Il cristallise dans le système rhomboédrique avec la même structure que l'antimoine et le bismuth. Il conduit l'électricité et la chaleur. Volatil au-dessus de $100^o$, il se sublime rapidement à $450^o$, sans fondre. Pour l'obtenir à l'état liquide il faut le chauffer sous la pression de sa vapeur, c'est-à-dire en tube scellé de silice, On trouve un point de fusion de $815^o$ sous 36 atm. La densité de sa vapeur correspond à la molécule $As_4$ et decroît avec la température à $1700^o$ correspondant à $As_2$.

<u>Propriétés chimiques de l'arsenic</u>.- L'activité chimique est beaucoup moins marquée que pour le phosphore. Comme la variété jaune est instable il s'agit donc des propriétés de la variété métallique. Cette variété ne s'oxyde que lentement à l'air humide à la température ordinaire. Elle reste inaltérée dans l'air ou l'oxygène sec jusqu'aux environs de 200°. Au-dessus de cette température il devient luminiscent en s'oxydant rapidement. Il y a combustion vive vers 400° avec formation de $As_2O_3$ (On remarque que, à la différence du phosphore, l'arsenic donne l'oxyde à l'état trois d'oxydation ).

L'arsenic pulvérisé s'enflamme dans le fluor, dans le chlore et dans la vapeur de brome en donnant des trihalogénures.
A chaud il se combine directement au soufre et au phosphore.

L'arsenic donne avec un grand nombre de métaux des alliages où l'analyse thermique montre souvent la présence de composés définis, les arséniures.

L'acide chlorhydrique dissout l'arsenic en présence d'air ou d'oxygène. L'acide nitrique concentré donne un dégagement de vapeurs nitreuses et de l'acide arsénique $H_3AsO_4$. L'acide sulfurique lui aussi est réduit à chaud à l'état de gaz sulfureux:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$2As + 5H_2SO_4 = 2H_3AsO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$$

Contrairement à ce qui se passe pour le phosphore blanc, l'arsenic ne se dissout pas dans les bases alcalines en solution, mais la soude et la potasse fondues sont attaquées avec formation d'orthoarsénites :

$$2As + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

## Trihydrure d'arsenic ou arsine, $AsH_3$

Préparation.- On l'obtient dans un grand nombre de réaction. La méthode la plus utilisée est par réduction de l'oxyde arsenieux ou des arsénites par l'hydrogène naissant:

$$As_2O_3 + 9H = AsH_3 + 3H_2O$$

En décomposant les arséniures métalliques (d'aluminium ou de zinc) par des acides dilués il y a dégagement d'$AsH_3$ :

$$AlAs + 3HCl = AsH_3 + AlCl_3$$

Ou on peut avoir également de l'$AsH_3$ par l'électrolyse des solutions arsénieuses ou arséniques.

Propriétés physiques et chimiques .- Gaz incolore, d'odeur alliacée. Liquefié bout à $-55^{o}8$ et se solidifie à $-143^{o}5$. La densité à l'état gazeux est 2,7 ce qui correspond à la formule $AsH_3$. Peu soluble dans l'eau.

Le gaz préparé par ces méthodes ne reste pas longtemps à l'état de pureté car il se décompose lentement à la lumière, dès la température ordinaire, en donnant un dépôt d'arsenic sur les parois du récipient qui le contient. Cette décomposition est fortement accélérée par l'humidité .

$AsH_3$, en solution dans l'eau, ne présente pas de caractère alcalin et on ne connait pas de combinaisons de l'hydrure d'arsenic avec les acides. Le radical $AsH_4^+$ (arsonium), homologue de $NH_4^+$ et $PH_4^+$ n'a été identifié , mais il existe des dérivés d'arsonium quaternaire comme $(C_6H_5)_4AsCl$, chlorure de tétraphénylarsonium.

C'est un réducteur puissant. Il brûle à l'air :

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

L'$AsH_3$ réagit énergiquement avec les halogènes en donnant

des trihalogénures et lorsque l'halogène n'est pas dans une quantité suffisante, l'arsenic se dépose à l'état métallique.

De même dans une courant insuffisant d'oxygène. Si on écrase la flamme sur une surface froide on obtient un miroir d'arsenic métallique. C'est la preuve Marsch pour reconnaître l'arsenic. Ce dépôt se dissout dans une solution d'hypochlorite de sodium :

$$2As + 5NaClO + H_2O = 2NaH_2AsO_4 + 3NaCl + 2HCl$$

La solution diluée de nitrate d'argent est réduit à l'état d'argent métallique :

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag + 6HNO_3 + H_3AsO_3$$

En solution concentrée il se forme un précipité jaune qui peut aussi servir pour identifier l'arsenic (la preuve Gutzeit) :

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = AsAg_3.3AgNO_3 + 3HNO_3$$

En diluant cette solution, il se forme un précipité noir d'argent métallique :

$$AsAg_3.3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 3HNO_3$$

Des dérivés $MR_3$ analogues aux amines tertiaires se forment par action d'un organozincique sur le trichlorure d'arsenic :

$$3Zn(CH_3)_2 + 2AsCl_3 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

Cette substitution des hydrogènes par des radicaux carbonés augmente nettement la stabilité du composé.

## Composés halogénés de l'arsenic

Les composés du type $AsX_3$ sont les plus stables et la tendance à former des composés du type $AsX_5$ est peu marquée.

On peut obtenir les trihalogénures par union directe des éléments, ou encore, dans le cas du fluore et chlore, par action de

l'halogénure d'hydrogène ou de l'acide halohydrique sur $As_2O_3$ :

$$As_2O_3 + 6HX \rightleftharpoons 2AsX_3 + 3H_2O$$

Cette réaction étant réversible, on opère en général, en distillant un mélange de $As_2O_3 + CaF_2$ (ou NaCl) + $H_2SO_4$ concentré.

En présence d'un excès de HCl, il est même possible, à l'ébullition, de chasser quantitativement l'arsenic de ses solution sous forme de $AsCl_3$. Cette réaction est utilisée en analyse quantitative, pour séparer l'arsenic d'autres éléments.

Tous les halogénures sont liquides, hydrolysables. Il y a formation intermédiaire d'un oxyhalogénure, mais aucun n'a pas été séparée, puis d'acide arsénieux :

$$AsCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons As(OH)_2Cl + 2HCl$$

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HCl$$

En présence d'un déshydratant tel que $H_2SO_4$ concentré, le $AsCl_3$ se reforme.

Parmi les pentahalogénures, seuls qui ont une existence certaines sont $AsF_5$ et $AsCl_5$, le fluorure étant plus stable.

On l'obtient à partir de $AsF_3$ sur lequel on fait réagir le fluor à froid ou, plus simplement un mélange de $SbF_5$ et de brome, vers 50° :

$$AsF_3 + 2SbF_5 + Br_2 = AsF_5 + 2SbBrF_4$$

On condense dans l'air liquide le gaz qui se dégage (Eb.= -53°). Il est incolore et décomposé par l'eau en $H_3AsO_4$ et HF. Il forme avec les fluorures alcalins des sels doubles, qui sont en réalité des complexes, les fluoroarséniates , par exemple, $K_2AsF_7 \cdot H_2O$.

## Composés oxygénés de l'arsenic

Les composés oxygénés de l'arsenic sont moins nombreux que ceux du phosphore. Les plus importants sont : $As_2O_3$ , $H_3AsO_3$, $As_2O_5$ et $H_3AsO_4$.

Sesquioxyde $As_2O_3$ (Anhydride arsénieux) .- Lorsque l'arsenic brûle dans l'oxygène ou dans l'air, ou lorsqu'on grille des composés sulfurés de l'arsenic, il se forme uniquement de l'oxyde arsenic trivalent $As_2O_3$ (différence avec le phosphore).

Propriétés physiques .- Il existe deux variétés allotropiques énantiotropes de $As_2O_3$, plus la forme vitreuse. A la température ordinaire, la variété $\alpha$ est cubique et cristallise en octaèdres. A 221°, elle se transforme réversiblement en variété monoclinique $\beta$. On obtient diretement la variété cubique en dissolvant à chaud l'oxyde du commerce vitreux dans HCl et en faisant cristalliser par refroidissement. Elle est identique à l'arsénolite naturelle. La variété monoclinique, bien que metastable à température ordinaire, est également connue dans la nature (la claudélite)

L'oxyde monoclinique fond à 312° en tube scellé, sous la pression de sa vapeur. Par refroidissement du liquide sans précaution, il se solidifie sous forme vitreuse transparente.

La forme vitreuses est plus soluble dans l'eau que la forme cristalline.

Quelle que soit sa forme, l'oxyde chauffé à l'air se sublime à partir de 200° sans fondre. Jusqu'à 800°, la densité de la vapeur correspond à la formule $As_4O_6$. Au-dessus il y a dissociation et à 1800° il n'y a plus que de molécules monomères.

Propriétés chimiques.- Le $As_2O_3$ est très facilement réduit

par le carbone de bois, par l'hydrogène naissant , par les hypophosphites ou par les sels stanneux avec précipitation d'arsenic brun : $3SnCl_2 + 6HCl + As_2O_3 = 2As + 3SnCl_4 + 3H_2O$

Il apparaît donc comme oxydant .

Par contre, en présence des oxydants (ozone, $H_2O_2$, halogènes, oxyacides) il fonctionne comme réducteur en s'oxydant à $H_3AsO_4$.

$$2I_2 + As_2O_3 + 5H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4 + 4HI$$

$$4HNO_3 + 3As_2O_3 + 7H_2O \rightleftharpoons 6H_3AsO_4 + 4NO$$

Dans certaines conditions, la dernière réaction conduit à la formation d'un mélange à peu près équimoléculaire de NO et $NO_2$ ce qui donne $N_2O_3$ par condensation.

Le caractère réducteur de $As_2O_3$ se manifeste également à l'état anhydre. C'est ainsi qu'introduit dans une masse de verre en fusion, il transforme les silicates ferriques, fortement colorés , en sels ferreux pratiquement incolore, ce qui lui vaut le surnom de "savon des verriers".

Les alcalis fondus le transforme en arseniate avec libération d'hydrogène :

$$As_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + H_2O + H_2$$

Comme nous avons vu, $As_2O_3$ est peu soluble dans l'eau, mais il l'est davantage dans les solutions acides ou basiques ce qui résulte de son caractère amphotère, la fonction anhydride étant cependant beaucoup plus marquée.

Acides arsénieux et arsénites .- La solution aqueuse est en effet, légèrement acide ayant un pH voisin de 5 pour la solution concentrés à froid et qui correspond à un monohydrate de l'anhydride $HAsO_2$ ou à un trihydrate $H_3AsO_3$.

Les sels correspondants sont les méta-arsénites provenant de l'acide méta-arsenieux ou ortho-arsenites qui proviennent de l'acide ortho-arsénieux. Aucun de ces acides n'a été isolé à l'état solide.

Les solutions aqueuses possèdent un caractère amphotère, à cause de la dissociation de l'acide :

$$HAsO_2 \rightleftharpoons H^+ + AsO_2^-$$

ou $$HAsO_2 \rightleftharpoons OH^- + AsO^+$$

En solution fortement acide, l'acide $As(OH)_3$ se dissocie suivant la réaction : $As(OH)_3 \rightleftharpoons As^{3+} + 3OH^-$

En suivant par conductimétrie la neutralisation de la solution arsénieuse par une base forte, on peut mettre en évidence un point anguleux correspondant à l'addition d'une molécule de soude pour 1/2 $As_2O_3$. Autrement dit, une seule acidité des acides arsénieux est notable. On admet donc l'existence en solution, de l'acide orthoarsénieux dissocié en trois étapes :

$$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + HAsO_3^{2-} \rightleftharpoons 3H^+ + AsO_3^{3-}$$

La première acidité correspond à un pK de 9,5, les deux autres sont très faibles. À ce point de vue, il reviendrait donc d'admettre la seule existence de l'acide méta-arsénieux $HAsO_2$, monoacide, mais l'existence d'orthoarsénites, fait préférer la première supposition.

Les arsénites connus se rattachent soit à l'acide ortho soit à l'acide méta. Les méta-arsénites alcalins sont solubles et fortement hydrolysés : $KAsO_2 + H_2O \rightarrow HAsO_2 + KOH$

Ceux de métaux lourds sont généralement peu solubles. On peut les préparer facilement en traitant un sel métallique par l'arsénit

de sodium. C'est ainsi qu'on obtient l'arsénite triargentique, $Ag_3AsO_3$, jaune , insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque.

Quand on précipite un sel de cuivre (II) par un arsénite alcalin, on obtient le "vert de Scheele", $CuHAsO_3$ utilisé autrefois comme pigment. Si on part de l'acetate de cuivre on obtient un acétato-arsénite de cuivre, $Cu(CH_3COO)_2.3Cu(AsO_2)_2$, connu sous le nom de "vert de Schweinfurt" ou encore "vert de Paris", pigment beaucoup plus brillant que le vert de Scheele mais aussi toxique.

$$4Cu(CH_3COO)_2 + 6NaAsO_2 = 3Cu(AsO_2)_2.Cu(CH_3COO)_2 + 6NaCH_3COO$$

Les solutions d'acide arsénieux ou les solutions acides d'arsénites présentent des propriétés oxydo-réductrices comme l'anhydride .

<u>L'anhydride arsénique , $As_2O_5$</u> .- On peut pas l'obtenir par combustion de l'arsenic à l'air, la température atteinte, par le fait de la combustion vive, décompose $As_2O_5$ . On l'obtient par déshydratation de l'acide orthoarsénique ou par oxydation de l'oxyde $As_2O_3$ :

$$H_3AsO_4 \xrightarrow{200^o} As_2O_5 + 3H_2O$$

$$2As_2O_3 + 3Br_2 = 2AsBr_3 + As_2O_5 + 1/2O_2$$

C'est un corps solide, blanc, amorphe, qui sous l'action de la chaleur vers 400° se décompose en anhydride arsénieux et oxygène.

L'hydrogène, les métaux, le réduisent à chaud :

$$As_2O_5 + 5H_2 = 2As + 5H_2O$$

L'acide chlorhydrique est oxydé toujours à chaud :

$$As_2O_5 + 10\ HCl = 2AsCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

Au contact de l'eau il se transforme en $H_3AsO_4$ .

<u>L'acide arsénique, $H_3AsO_4$</u> .- On l'obtient par oxydation de l'anhydride arsénieux par le chlore ou par l'acide nitrique :

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + NO + NO_2$$

L'acide est très soluble dans l'eau d'ou par évaporation se separe un hydrate cristallin $2H_3AsO_4.H_2O$ .

Sa formule de constitution :

$$O \leftarrow As \begin{matrix} / OH \\ - OH \\ \backslash OH \end{matrix}$$

analogue à celle de l'acide phosphorique, montre qu'il est un triacide, plus faible que $H_3PO_4$ mais moins stable que lui.

Non seulement il se déshydrate, mais il perd de l'oxygène et tend à donner des dérivés de $As^{3+}$ d'ou on voit son caractère oxydant:

$$H_3AsO_4 + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_3AsO_3$$

Avec l'acide chlorhydrique conc. il se dégage du chlore :

$$2H_3AsO_4 + 10\ HCl = 2AsCl_3 + 8H_2O + 2Cl_2$$

On connaît les trois séries de sels: $MH_2AsO_4$, $M_2HAsO_4$, $M_3AsO_4$ qui présentent les mêmes relations de solubilité que les phosphates. Ils sont d'ailleurs isomorphes.

Les orthoarséniates alcalins, $M_3AsO_4$ sont isomorphes des orthophosphates . L'arséniate ammoniaco-magnésien $(NH_4)[Mg(H_2O)_6]AsO_4$ est isomorphe de $NH_4[Mg(H_2O)_6]PO_4$ et ces deux sels se décomposent de la même manière :

$$2(NH_4)[Mg\ (H_2O)_6]AsO_4 \rightarrow Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$$

Mais ni l'acide pyro, ni l'acide métaarsénique ne sont connus car l'état $As^{5+}$ est instable.

L'ion $AsO_4^{3-}$ est identifié par les mêmes réactifs que l'ion $PO_4^{3-}$ : $Ag_3PO_4$ - jaune, $Ag_3AsO_4$ - brun-rouge

avec le mixture magnésien : $MgNH_4PO_4$ $MgNH_4AsO_4$

avec le molibdat d'ammonium : $(NH_4)_3PO_4.nMoO_3$ $(NH_4)_3AsO_4.nMoO_3$

Dérivés sulfurés

Les principaux sulfures sont : le réalgar ou monosulfure, $As_4S_4$; l'orpiment ou sesquisulfure, $As_2S_3$ et le pentasulfure, $As_2S_5$.

$As_4S_4$ .- On le trouve dans la nature au voisinage des volcans et de certains filons de plomb et d'argent.

Il se prépare industriellement par fusion des constituants ou par fusion du soufre avec un excès d'anhydride arsénieux :

$$4As + 4S = As_4S_4 \; ; \; 2As_2O_3 + 7S = As_4S_4 + 3SO_2$$

Au dela de 700°, $As_4S_4$ se dissocie en $As_2S_2$. Il brûle à l'air à une température légèrement inférieure à la température d'inflammation il se transforme en sesquisulfure et anhydride arsénieux:

$$6As_2S_2 + 3O_2 = 4As_2S_3 + As_4O_6$$

L'oxydation vive par le salpêtre ($NaIO_3$) se fait avec une flamme brillante blanche (en pyrotechnie- feu indien).

Il se dissout, à l'ébullition, dans des solutions concentrées de sulfures alcalins en donnant un dépôt d'arsenic :

$$As_4S_4 \rightarrow 2As_2S_2 \rightarrow 2As + 2As_2S_3 \; ; \; As_2S_3 + Na_2S = 2NaAsS_2$$

Une réaction analogue se produit par ébullition avec les solutions alcalines :

$$2As_2S_3 + 4KOH = 3KAsS_2 + KAsO_2 + 2H_2O$$

On voit donc que, à la fin, c'est $As_2S_3$ qui subit ces transformations .

$As_4S_4$ a la même structure que $N_4S_4$.

$As_2S_3$ .- C'est l'orpiment naturel. On peut l'obtenir par fusion du soufre avec le réalgar ou avec l'anhydride arsénieux, ou en chauffant un mélange en proportions déterminées de pyrite et de mispickel. Par voie humide, on l'obtient en traitant l'acide arsénieux par $H_2S$, en milieu fortement acide. En solution neutre, $As_2S_3$ reste en suspension colloïdale, tandis qu'en solution alcaline, il forme les thioarsénites solubles :

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$$

Ce sulfure se dissout donc dans les bases à partir de pH=8 :

$$As_2S_3 + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAsO_2 + 6H_2S$$

Par action sur un sulfure alcalin, se forme le thioarséniate:

$$As_2S_3 + 3Na_2S_2 = 2Na_3AsS_4 + S$$

C'est un composé dimère $As_4S_6$ analogue à $P_4O_6$.

$As_2S_5$ .- L'action de $H_2S$ sur une solution très acide d'arséniate alcalin donne lentement à froid un précipité jaune qui serait $As_2S_5$. A chaud, la réaction aboutit à un mélange où domine $As_2S_3$ et soufre. Il y a deux réactions successives :

réduction $2As^{5+} + 2H_2S \longrightarrow 2As^{3+} + 2S + 4H^+$

précipitation

$$2As^{3+} + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6H^+$$

$As_2S_5$ est un corps amorphe, jaune citron, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans les solutions de sulfures ou dans les bases alcalines : $As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$

Les thioarséniates sont décomposés en solutions acides :

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2S_5 + 3H_2S$$

Tous ces sulfures sont des composés à liaison covalente.

## GÉNÉRALITÉS SUR LA FAMILLE DU CARBONE

Les components de ce groupe sont : le carbone, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb.

A l'exception du carbone et du silicium qui présentent surtout le caractère métalloïdique, les autres éléments sont des métaux. Les variations de leurs propriétés physiques, en fonction du poids atomique sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 16- Caracteristiques des éléments

| | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|---|---|---|---|---|---|
| Poids atomique | 12,01 | 28,09 | 72,60 | 118,70 | 207,4 |
| Densité | 2,3-3,5 | 2,4 | 5,36 | 7,35 | 11,34 |
| Fusion (°C) | 3500 | 1420 | 958 | 235,85 | 327,5 |
| Volume atomique | 35,53 | 12,1 | 13,3 | 16,3 | 18,2 |
| Rayon ionique $M^{4+}$ (Å) | 0,15 | 0,41 | 0,53 | 0,71 | 0,84 |
| Rayon ionique $M^{4-}$ | 2,60 | 2,75 | 2,77 | 2,94 | - |
| Tension d'ionisation $M^{+}$ (eV) | 11,2 | 8,1 | 8,1 | 7,8 | 7,8 |

On voit sur ce tableau, que plus l'élément est lourd, plus stable est sa forme métallique et leurs propriétés physiques varient dans ce sens (l'électronégativité decroît, les points de fusion aussi, la tension d'ionisation).

La difference entre le carbone et le plomb est plus accusée que dans les autres groupes entre le premier et le dernier élément.

La diminution de l'électronégativité se voit bien dans la stabilité remarquable des hydrocarbures, tandis que le plomb forme

des composés hydrogénés bien instables.

De plus, en considérant les électronégativité des éléments (C = 2,5; Si = 1,8; Ge = 1,8), on observe que ces valeurs sont voisines de l'électronégativité de l'hydrogène (2,1), donc les composés présentent un caractère prononcé covalent.

La configuration $ns^2np^2$ permet teoriquement, la formation des composés tetravalents positifs; mais cette chose-là n'est pas possible que pour les éléments les plus lourdes (Sn,Pb), ces composés étant eux aussi instables.

En admettant la formation du cation $C^{4+}$, sa stabilité est minima à cause de la grande difference entre la charge et le rayon. Il présente un grand pouvoir polarisant sur l'anion auprès duquel il se trouve et la liaison devient covalente.

Plus l'élément est lòurd, plus la possibilité de perdre des électrons est marquée et le caractère ionique des combinaisons s'accentue. Ainsi, les chlorures de carbone, de silicium et de germanium sont liquides et covalentes et ne reagissent pas avec l'eau tandis que ceux d'étain et de plomb subissent l'hydrolyse dès la température ordinaire.

Le carbone est le seul élément capable de former des doubles ou des triples liaisons avec lui-même ou avec l'azote et l'oxygène.

Pour le silicium, c'est son volume qui empêche le recouvrement des orbitales p et d ,pour former des multiples liaisons.
C'est pour cette raison que le $SiO_2$ est un polymère et non une molécule simple comme l'aye $CO_2$.

La forte tendance des atomes de carbone de s'unir entre eux en formant des chaînes, fournit des inombrables composés organiques et aussi des edifices cristallins complexes constitués uniquement

de carbone, tel le diamant et le graphite.

Cette tendance n'est plus si accusée pour le silicium, bien qu'on observe l'existence des silanes, des silicates, des silicones mais ou interviennent aussi des atomes d'oxygène.

La decroissance de cette tendance de former des chaînes se voit sur le tableau ou sont portées les valeurs des chaleurs de liaison :

Tableau nr. 17 Les chaleurs des liaison E-E et E-O

| Liaison | Energie (Kcal/mol) | Liaison | Energie |
|---|---|---|---|
| C-C | 83 | C-O | 84 |
| Si-Si | 52 | Si-O | 88 |
| S-S | 51 | S-O | 80 |

Comme les valeurs de l'énergie de liaison sont comparables pour le C-C et C-O, cela signifie qu'il y a une faible tendance des hydrocarbures de s'oxyder, tandis que pour les silanes la stabilité est bien moins marquée.

Les seuls composés ioniques formés par le carbone et le silicium sont ceux avec les métaux alcalins et alcalino-terreux (carbures, siliciures), tandis qu'avec les métaux de transition on rencontre des composés du type métalliques (interstitiels). Le plomb forme avec le carbone et le silicium des alliages.

La comparaison des propriétés chimiques des oxydes permet de déterminer le caractère de l'élément. Le $CO_2$ se comporte comme un anhydride faible, tandis que les $MO_2$ (Si, Ge, Sn) sont des amphotèrs. Pour les oxydes du type EO, ce caractère va en s'atténuant progressivement pour devenir basique (PbO).

L'existence de deux séries de sels ($EX_2$ et $EX_4$) peut s'expliquer aussi sur la base de leur configuration électronique: en effet, ces éléments possèdent tous, sur la couche externe deux électrons au niveaux s et deux électrons au niveau p. Plus l'élément est lourd, plus la difficulté de perdre les électrons p est moins marquée. Ainsi, le carbone et le silicium forment des halogénures du type $EX_4$ qui sont covalentes et ne reagissent pas avec l'eau, l'étain et surtout le plomb donnent des tetrahalogénures qui subissent l'hydrolyse dès la température ordinaire.

Les dimensions des ions jouent un rôle important de point de vue de la stabilité des combinaisons. C'est ainsi, que le carbone ne peut pas donner lieu à la formation d'un ion complexe $CF_6^-$ étant donné les dimensions des ces deux éléments; l'enveloppement du carbone par les ions $F^-$ est complet dès qu'on etteint $CF_4$. Mais au fur et à mesure que l'ion central augmente de dimensions, non seulement $MF_6^{-2}$ est plus stable, mais aussi $MCl_6^{-2}$ . Il existe aussi des ions $SnF_8^{4-}$ ou $PbF_8^{4-}$.

La conclusion qui s'impose c'est que le carbone forme surtout de composés covalentes à l'état quatre d'oxydation, tandis que le plomb forme des composés stables à l'état deux d'oxydation et qui ont un caractère ionique prononcé.

# C A R B O N E

Etat naturel .- Le carbone est assez répandu dans la nature à l'état libre et à l'état combiné.

Le carbone natif se rencontre sous plusieurs formes: le diamant, le graphite et les carbones amorphes. A l'état combiné, on le trouve sous forme d'anhydride carbonique (dans l'air, dans l'eau, émanations volcaniques) et de carbonates dont le plus répandu est le calcaire ($CaCO_3$).

Un grand nombre de combinaisons de carbone constituent la part la plus importante des tissus animaux et végétaux; ce sont les combinaisons organiques.

Le carbone combiné à l'hydrogène est l'élément essentiel des charbones fossiles et des pétroles.

Formes allotropiques .- Grâce à l'étude de la structure cristalline des variétés de carbone par la diffraction de rayons X, on a démontré que toutes les variétés du carbone se rattachent finalement à deux types principaux : le carbone diamantin et le carbone graphitique.

Dans les conditions normales de température et de pression le graphite représente la forme stable; le diamant finit par s'y transformer; la transformation légèrement exothermique, débute vers 2000° et devient rapide à 3000°. D'autre part, le diamant étant plus dense ( d=3,5) que le graphite (d=2,3), le diamant devient la variété stable sous des pressions élevées (plus grandes que 1000 atm).

Le diamant est la forme naturelle la plus pure du carbone. Il est très dur (10, en echelle Mohs) et ne peut donc être taillé

que par sa propre poudre. Son indice de réfraction est élevé et ça explique l'éclat de ses "feux" ou éclat diamantin . La densité est aussi alevée (3,5) . L'étude cristallographique révèle une symetrie cubique à face centrée ; la disposition relative est alors telle que chaque atome de carbone relié à quatre autres atomes , se trouve au centre d'un tétraèdre régulier. Les distances C-C sont équivalentes entre elles et de l'ordre de 1,5Å . La compactité du réseau cristallin est la cause des propriétés physiques (dureté, densité , conductibilité électrique faible) et des propriétés chimiques (inertie) du diamant. Il est insoluble dans tous les solvants organiques.

On peut obtenir du diamant artificiel si on chauffe du graphite à 3000° sous une préssion de 125000 atm en présence d'un catalyseur (Fe,Pt,Cr) . C'est le diamant noir industriel.

Si on fait passer sur une poudre diamantine du methane à une faible pression et à 1000°, une partie du carbone obtenu par décomposition thermique du méthane se dépose sur la poudre sous forme du diamant et le reste se transforme en graphite.

Propriétés chimiques .- Le diamant se distingue des autres variétés par son affinité réactionelle moins grande; chauffé dans le vide, il commence à noircir à 100° par suite de son transformation en graphite; à 3000° cette réaction est rapide. En présence des gaz inerts ($N_2$,$H_2$) , l'action est déja observable à des températures plus basses.

La combustion fournit du $CO_2$; elle débute vers 700° et audela de 800° devient vive. Le diamant n'est pas oxydé par le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique conc., mais

le $KMnO_4$ + $H_2SO_4$, le transforme en $CO_2$ à la température ambiante.

En ce qui concerne le graphite naturel il est toujours mélangé avec la silice et lors de la combustion laissent des cendres en quantités assez importantes. La purification se fait par des traitements succesifs aux acides forts et aux alcalis.

Le graphite peut être reproduit artifficielement par les procédés suivants : - action de la chaleur sur toute autre variété du carbone; dissolution du carbone dans le fer ou d'autres métaux et crastallisation par refroidissement ; décomposition thermique d'hydrocarbures ou de carbures métalliques.

Propriétés physiques .- Le graphite est noir ou gris, opaque sa densité est 2,3. La dureté est inférieure à l'unité; il est oncteux au toucher et adhère bien à toutes les surfaces sur lesquelles il est frotté. C'est un bon conducteur d'électricité. Cristallise dans le système héxagonal sous forme de lamelles noires opaques. Le réseaux du graphite est constitué par un empilement de feuillets hexagonaux, séparés les uns des autres par une distance de 3,4 Å. En plan, la distance interatomique est de 1,42 Å et est plus faible que dans le diamant. La grande distance entre les plans explique le clivage du graphite.

La structure moins dense du graphite permet aux atomes petits tels que ceux des métaux alcalins de s'inserer entre les feuillets en formant des composés d'insertion.

Il y a deux types principaux de composés lamélaires du graphite : ceux qui gardent les propriétes du graphite (avec les métaux alcalins ($KC_8$, $KC_{24}$) et le sulfate acide de graphite) et ceux où les propriétés initiales disparaissent (les fluorures,

les oxydes). Il y en a beaucoup d'autre composés où le graphite loge des molécules dans ses interstices.

Le sulfate acide de graphite on l'obtient par oxydation du graphite suspendu dans $H_2SO_4$ concentré par un oxydant fort ($HNO_3$, $CrO_3$) ou par l'électrolyse de l'$H_2SO_4$ conc. à l'anode de graphite. $24C + 3H_2SO_4 + 1/2O \rightarrow C_{24}^{+}HSO_4^{-}.2H_2SO_4 + 1/2H_2O$

L'agent oxydant fait éliminer les électrons du graphite et les plans deviennent des cations bidimensionnels infinies, ayant une distribution regulière des charges positives.

On connaît aussi des nitrates, des perchllorates, etc.

En traitant le graphite par le fluor à 400$^{o}$ , on obtient des fluorures du type $(CF)_n$ qui par chauffage se transforme en $CF_4$ et du graphite.

Les oxydes sont obtenus en oxydant le graphite par le $KClO_3$ en présence d'$H_2SO_4$ ou d'$HNO_3$ .Ont une formule générale $(C_3O)_n$, le rapport peut arriver jusqu'à C:O = 1:2 .

Carbone amorphe .- Sous le nom de carbone amorphe on désigne toutes les éspeces de carbone artificiel qui par leurs propriétés s'éloignent du graphite et du diamant.

On les divise, d'après leur mode d'obtention, en deux catégories principales :

les carbones des pyrogénation et les carbones de réaction.

Les carbones amorphes ne sont pas des formes allotropiques; ils renferment, le plus souvent, mélangés à du graphite, de l'hydrogène et de l'oxygène, parfois de l'azote et d'autres impuretés. Par exemple : le charbon de sucre, le charbon de bois, le coke, le noir de fumée, le noir animal, etc.

Les charbons fossiles sont des combinaisons de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, de constitution fort complexe.

L'anthracite dont la carbonisation a été poussée le plus loin contient 94-96% de carbone. Il brûle sans fumée et presque sans flamme, en donnant beaucoup de chaleur.

La combustion de la houille est moins avancée. Elles renferment des quantités variables de carbone de 75 jusqu'à 93%.

La carbonisation du lignite est très imparfaite ; on y reconnaît souvent encore très nettement la texture végétale. La proportion de carbone varie entre 65 à 75%.

La tourbe se produit dans certains terrains marécageux par la carbonisation des végétaux (60% du carbone).

Propriétés chimiques du carbone.- La forme la plus reactionnelle du carbone c'est la forme amorphe. Le carbone est un des réducteur le plus fort.

Par combustion soit dans l'air, soit dans l'oxygène il y a formation d'oxyde de carbone (combustion incomplète) ou de dioxyde de carbone (combustion complète).

La réaction avec l'hydrogène peut se produire dans diverses conditions :

$$C + H_2 \xrightarrow{1200^0} CH_4$$

$$C + H_2 \xrightarrow{\text{arc électrique}} C_2H_2 \text{ , etc.}$$

Avec les halogènes il se forme des halogénures du type $CX_4$ (F,Cl).
L'azote donne avec le carbone, dans l'arc électrique du cyanogène.

Le caractère réducteur se manifeste aussi vis-à-vis des oxydes métallique, des nitrates, des sulfates, des acides correspondants.

Avec de la vapeur d'eau il y a formation du gaz d'eau :

$$C + H_2O = CO + H_2 \quad \text{( avec le coke)}$$

A très haute température, et en particulier dans le four électrique, le carbone se combine directement avec beaucoup de métaux, en formant des carbures. On peut les obtenir aussi en réduisant l'oxyde du métal par un excès de carbone dans les mêmes conditions.

Les carbures métalliques se groupent d'après leurs propriétés en deux catégories :

- carbures réfractaires (par exemple de Ti,Zr,Hf,V,Nb, Ta,Mo, W) à point de fusion très élevé conducteurs d'électricité,non attaqués par l'eau et les acides. On doit les considérer comme veritables alliages où les atomes de carbone viennent s'insérer régulièrement dans les espaces vides du réseau cristallin du métal. La liaison métallique est ainsi à peine modifiée et la conductibilité électrique conservée. Beaucoup de ces carbures sont très durs (dureté Mohs de l'ordre de 10), d'où leur emploi industriel pour la construction d'outils.

- carbures salins qui possèdent un réseau cristallin ionique, avec des cations métalliques. Ce sont des corps à aspect salin, à points de fusion assez élevés, non conducteurs, décomposés par l'eau et par les acides dilués, avec dégagement des hydrures de carbone. Suivant la taille du cation métallique, le réseau des anions est plus au moins déformé;s'il est petit, les anions $C^{4-}$ peuvent rester régulièrement répartis et l'hydrolyse donne alors uniquement du méthane ($Be_2C$,$Al_4C_3$), sinon, il apparaît des groupements -C-C-, qui, à l'hydrolyse peuvent donner de l'acétylène ($CaC_2$) ou de la propène ($Mg_2C_3$).

A cette catégorie de carbures, on peut rattacher ceux des métaux de transition comme Mn,Fe,Co,Ni ,qui possèdent des propriétés

intermédiaires entre celles des deux groupes ci-dessus. Ils sont durs et peu fusibles, mais leur attaque par les acides, doit les faire considérer comme des carbures salins.

## COMPOSES OXYGENES DU CARBONE

Le tableau 18 contient les composés oxygénés du carbone (oxydes, acides et sels).

Tableau 18

| Degré d'oxydation n | Oxydes | | Acides | Sels |
|---|---|---|---|---|
| 0<n<1 | Oxydes graphitiques<br>Formule limite $C_2O$ | | | |
| 0<n<2 | $C_3O_2$<br>sous-oxyde de carbone | ⇄ | $CH_2(COOH)_2$<br>ac. malonique | |
| +2 | CO<br>monooxyde de carbone | ← | HCOOH<br>acide formique | NaCOOH<br>formiate |
| +3 | | ↕ | $H_2C_2O_4$<br>acide oxalique | Oxalates |
| +4 | $CO_2$<br>dioxyde de carbone | ⇄ | $H_2CO_3$<br>acide carbonique | $NaHCO_3$<br>Hydrogéno-carbonate<br>$Na_2CO_3$<br>Carbonate |
| | | | $(H_2C_2O_6)$<br>acide peroxodicarbonique | $Na_2C_2O_6$<br>Peroxodicarbonate<br>$Na_2CO_4$<br>Peroxomonocarbonate |

Sous-oxyde de carbone, $C_3O_2$ .- On l'obtient en déshydratant l'acide malonique par un grand excès de $P_2O_5$ à 300° :

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} \longrightarrow C_3O_2 + 2H_2O$$

$C_3O_2$ est un gaz (Eb = +6°) qui se décompose vers 200° suivant la réaction : $C_3O_2 \rightarrow CO_2 + 2C_{graphite}$

À une température plus grande il y a formation du CO :

$$C_3O_2 \xrightarrow{600^\circ} 2CO + C$$

Même à température ordinaire, $C_3O_2$ n'est pas stable et se polymérise en un solide rouge, soluble dans l'eau, mal défini.

La structure moléculaire du sous-oxyde résulte de sa préparation : O = C = C = C = O . C'est donc un dicetène.

Monooxyde de carbone, CO .- Il existe de petites quantités de CO dans certains gaz naturels, mais c'est avant tout un produit industriel résultant de l'oxydation incomplète du carbone par l'oxygène et différents oxydants, notamment l'eau. Il figure également pour quelques pourcents dans la composition des gaz de cokerie. C'est le constituant combustible du gaz à l'air et, avec l'hydrogène, du gaz à l'eau.

Industrie du monooxyde de carbone .- En principe, l'industrie ne sépare pas le CO à l'état pur de l'hydrogène et de l'azote. La raison en est claire, si on a seulement besoin d'un gaz combustible ou réducteur. Il en est de même quand il s'agit de réaliser une synthèse . En effet, ces synthèses ($CH_4$, carburants synthétiques, $CH_3OH$,...) nécessitent un mélange $CO + H_2$, dont il suffit d'ajuster la composition et utiliser le catalyseur convenable pour obtenir le produit désiré.

$$C + 1/2O_2 = CO + 26,4 \text{ kcal}$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 31,4 \text{ kcal}$$

$$C + CO_2 = 2CO - 41,2 \text{ kcal}$$

A partir du méthane , les réactions suivantes sont intéressantes :

- oxydation par l'eau : $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

- oxydation par l'anhydride carbonique :

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$

Toutes ces réactions sont lentes, leur effet thermique (endo- ou exo-) est toujours marqué; elles ne se produisent donc qu'à une température bien déterminée et certaines necessitent l'adjonction d'un catalyseur.

Au laboratoire, on utilise la déshydratation de l'acide formique HCOOH par l'acide sulfurique vers 100° :

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

CO apparaît ainsi comme l'anhydride de HCOOH. Mais cette déshydratation n'est pas réversible à température ordinaire, et c'est pour cela que CO est considerer comme un oxyde neutre.

Propriétés physiques de CO.- CO est un gaz incolore, inodore, peu soluble dans l'eau, à peine plus légèr que l'air, donc se mélangeant bien à lui, ce qui augmente les dangers d'empoisonnement. Les points d'ébullition, de fusion, la densité à l'air liquide, la viscosité, etc. sont très voisins de ceux qui caractérisent l'azote.Les deux molécule CO et $N_2$ sont isostère comportant chacune 10 électrons. Ces constatations ont conduit aux structures suivantes : $\overset{(-)}{|C} \equiv \overset{(+)}{O|}$ et $|C = \underline{\bar{O}}$

Dans ces deux molécules, la liaison est assurée par trois doublets électroniques, mais, tandis que, pour l'azote , les trois doublets viennent par moitié de chaque atome (triple liaison), dans CO, deux d'entre eux seulement sont partagés ( le 3$^{e}$ étant fourni par l'oxygène seul). Cette analogie de formule est confirmée par le fait que la fréquence de vibration de la molécule CO est identique à celle de la molécule $N_2$ et à celle du groupe -C≡C- ; les énergies de liaison sont donc voisines.

Le CO est très toxique pour l'organisme, par suite de la combinaison très stable qu'il forme avec l'hémoglobine.

Propriétés chimiques.- CO est en équilibre métastable à la température ordinaire. A partir de 400°, surtout en présence

$$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C + 42 \text{ kcal} \quad \text{(Equilibre de Boudouard)}$$

d'un catalyseur a lieu cette réaction. Au-dessus de 1000°, CO est stable et sa dissociation n'aurait lieu qu'à des température très élevées.

Co est un composé non saturé et c'est pour cela qui joue le rôle de réducteur.

Les halogènes donnent directement ou indirectement les halogénures de carbonyle $COX_2$, le soufre ,COS, l'oxygène,$CO_2$ .

CO est donc un combustible.

CO réduit l'anhydride iodique : $I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$, réaction utilisée pour dosage de CO contenu dans les gaz ou dans l'air.

CO réduit de nombreux oxydes métalliques, celui de fer ayant une importance industrielle : $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

L'eau donne la réaction réversible (réaction de conversion de CO) : $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10 \text{ kcal}$

Bien qu'il soit un des réducteur le plus fort, le CO peut être cependant réduit. Les métaux alaclins, le magnésium, le bore, par exemple, agissent vers 1200°. Mais la réaction la plus importante est celle de l'hydrogène qui , suivant les conditions (température, pression, catalyseur), donne des produits différents:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[200^o]{Ni} CH_4 + H_2O$$

La réduction, dans certaines conditions de températures, de pression, de proportions relatives de CO et $H_2$, engendre des chaînons $-CH_2-$ : $CO + 2H_2 \rightarrow (-CH_2-) + H_2O$

$$2CO + H_2 \rightarrow (-CH_2-) + CO_2$$

Ces chaînes se condensent en donnant des paraffines lourdes, en présence d'un catalyseur au fer, des essences légères en présence de Co ou Ni ( Synthèse Fischer), ou agissent sur la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de Zn en donnant du méthanol .

L'oxyde de carbone dispose d'un doublet qui peut être donné à un accepteur. Avec les halogénures cuivreux en solution ammoniacale donne $Cu_2Cl_2.CO.2H_2O$, par exemple.

Mais cette propriété de CO est utilisée surtout pour préparer des metaux-carbonyles . Le métal de transition va admettre autant de doublets qu'il en faudra pour atteindre la structure du gaz rare qui lui suit. Exemples des métaux carbonyles : $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Co(CO)_4$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$, etc.

Ce sont des composés exothermiques peu stables : la réaction générale de formation $xM + nCO \rightleftharpoons M_x(CO)_n + q$ , est réversible. Les carbonyles se forment à basse température sous pression d'oxyde de carbone; ils se décomposent par élévation de température.

<u>Dioxyde de carbone</u>, $CO_2$ .- Le dioxyde de carbone ou l'anhydride carbonique se forme :

- lors de la combustion du carbone et de tous ses dérivés: charbon , matières organiques;
- lors de la dissociation thermique des carbonates;
- lors de la fermentation alcoolique;
- lors des phénomènes respiratoires des êtres vivants,

Pour ces raisons, le gaz carbonique est rejeté par millions de tones par jour dans l'atmosphère. Et cependant, l'industrie le prépare pour le livrer au commerce: le coke brûlé fournit du $CO_2$ qui est purifié en le dissolvant dans des ammines; cette solution par élévation de température, libère du gaz carbonique pur qui est comprimé et vendu liquéfié.

<u>Propriétés physiques</u> .- Gazeux à la température ordinaire il peut être facilement liquéfié par compression; par détente se forme la neige carbonique. Soluble dans l'eau en formant une solution acide. L'eau de Seltz est une dissolution de $CO_2$ conservée dans des bouteilles de verre sous pression de 3 à 6 atm. Il y a, en solution, équilibre entre $CO_2$ dissous et combiné sous forme d'acide carbonique : $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$

Il y a trois formules de structure qui entrent en disscution :

$$\overset{(+)}{|O} \equiv C - \overset{(-)}{\underline{\overline{O}}|} \; ; \; \underline{\overline{O}} = C = \underline{\overline{O}} \; ; \; \overset{(-)}{|\underline{\overline{O}}} - C \equiv \overset{(+)}{O|}$$

(I) (II) (III)

La contribution identique des structures I et III à moment dipolaire de même grandeur, mais de sens opposé, explique le moment dipolaire nul de la molécule réele.

<u>Propriétés chimiques</u> .- Le fait que $CO_2$ est saturé de point

de vue électronique, explique la réactivité peu marquée de cette substance.

Deux groupes de réactions sont à distinguer :

- $CO_2$ peut être réduit, mais seulement à haute température, et par des réducteur forts;

- $CO_2$ est un anhydride d'acide, réagissant sur des bases.

$CO_2$ est réduit au rouge par le carbone :

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO - 42 \text{ kcal},$$

par l'hydrogène : $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O - 10$ kcal

par les métaux (K,Na,Mg), qui, enflammés, continuent à brûler dans une atmosphère de $CO_2$ avec réaction totale :

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C$$

La solution de $CO_2$ dans l'eau est faiblement acide. On admet l'existence de $H_2CO_3$, acide faible qui donne naissance à deux séries de sels: hydrogénocarbonates (ou carbonates acides) et carbonates neutres.

Carbonates .- On connaît les carbonates neutres de presque tous les métaux. Les carbonates alcalins sont solubles et fortement hydrolysés dans l'eau, si bien qu'ils jouent le rôle de bases alcalines : $Na_2CO_3 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^-$

Les carbonates alcalins sont thermiquement stables.

Les carbonates alcalins terreux sont insolubles et se dissocient thermiquement : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

Les carbonates des métaux de transition, de même que ceux des métaux à 18 électrons, n'existent que si l'hydrate correspondant est une base assez forte : $FeCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$. Ils sont insolubles et instables.

Dans certains cas, quand le produit de solubilité de l'hydroxyde est très petit, donc la base correspondante très faible, c'est l'hydroxyde qui précipite et non le carbonate: $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$. $2Al^{3+} + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 6Na^+ + 3CO_2$

Les hydrogénocarbonates alcalins sont bien connus à l'état cristallin. Ils se décomposent suivant des réactions réversibles à température plus basse :

$$2NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Les autres hydrogénocarbonates sont inconnus à l'état libre mais, par exemple dans le cas des alcalino-terreux, on doit supposer leur formation en solution pour expliquer la redissolution du précipité de $CaCO_3$ en présence du $CO_2$ :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Le plus important des carbonates est $Na_2CO_3$. On le prépare en industrie par les procédés Le Blanc et Solvay.

Le procédé Le Blanc implique les réactions suivantes :

$$NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

$K_2CO_3$ étant trop soluble, on le prépare uniquement par ce procédé.

Pour le 2$^e$ procédé il y a les étapes suivantes :

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = MH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^o} Ma_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Le carbonate de sodium cristallise avec 10 molécules d'eau, qu'on les perd graduelement :

$$Na_2CO_3.10H_2O \xrightarrow{32,5^o} Na_2CO_3.7H_2O \xrightarrow{35^o} Na_2CO_3.H_2O$$

Action du $CO_2$ sur $NH_3$. - Alors qu'un courant de $CO_2$ passant dans une solution d'ammoniaque y produit du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate d'ammonium, les gaz secs réagissant entre eux donnent une réaction particulière avec formation d'amidocarbonate d'ammonium qui se dépose à l'état solide :

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown O - NH_4 \end{matrix}$$

C'est le sel de l'acide amidocarbonique, non isolé.

En présence d'un catalyseur de déshydratation ($ThO_2$), à 450°, on obtient directement l'urée :

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Peroxocarbonates .- Ces composés se forment par oxydation anodique d'une solution concentrée de carbonate au contact d'une anode de platine, à basse température et avec une forte densité de courant. La réaction primaire est la suivante :

$$2CO_3^{2-} \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2e$$

ion peroxodicarbonique

Chauffés à sec, les peroxocarbonates se décomposent facilement : $K_2C_2O_6 \rightarrow K_2CO_3 + CO_2 + 1/2O_2$

En présence d'eau, ils s'hydrolysent avec dégagement d'oxygène.

Le peroxomonocarbonate de sodium ($Na_2CO_4$) a été préparé en traitant vers 0° le peroxyde de sodium, par le dioxyde de carbone:

$$Na_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_4$$

$$Na_2O_2 + 2CO_2 \rightarrow Na_2C_2O_6$$

Les structures proposées pour ces composés peroxo sont :

$$O = C\begin{matrix} \diagup O - ONa \\ \diagdown ONa \end{matrix} \qquad \begin{matrix} NaO \diagdown \\ O \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C - O - C \begin{matrix} \diagup O - ONa \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

COMPOSES SULFURÉS DU CARBONE

On connaît trois sulfures de carbone correspondant aux trois oxydes. Le disulfure $CS_2$, le monosulfure $(CS)_n$ et le sous-sulfure $C_3S_2$.

$CS_2$- Ce sulfure peut se préparer directement par action du soufre sur le coke au rouge, vers 900-1000° . La réaction est très endothermique. $CS_2$ est un produit industriel et constitue un intermediaire pour la préparation du $CCl_4$.

Les mélanges de vapeur de $CS_2$ et d'air s'enflamment à très basse température (150°) et peuvent donner des explosions :

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$$

$CS_2$ peut s'oxyder aux dépens de $NO_2$, dans lequel il brûle avec une flamme éblouissante. Il fonctionne donc comme réducteur.

Il est attaqué par le $SO_3$ ou KClO :

$$CS_2 + 3SO_3 = COS + 4SO_2$$

$$CS_2 + 8KClO + 6KOH = 2K_2SO_4 + K_2CO_3 + 8KCl + 3H_2O$$

C'est en même temps un sulfurant énergique, qui, à haute température, transforme beaucoup de métaux et plusieurs oxydes en sulfures : $CS_2 + 4K = 2K_2S + C$

$$CS_2 + MO \rightarrow MS + CO + (SO_2 + S + COS + C)$$

$CS_2$ réagit avec le chlore dès sa température d'ébullition . Cette réaction est utilisée pour préparer industriellement $CCl_4$:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

$CS_2$ peut être consideré comme anhydride thiocarbonique correspondant à $CO_2$. Il se combine en effet aux sulfures alcalins en donnant des thiocarbonates solubles : $CS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2CS_3$

L'acide thiocarbonique, à la différence de l'acide carbonique a été isolé. C'est un liquide rouge obtenu par décomposition du thiocarbonate d'ammonium par HCl.

Le monosulfure de carbone $(CS)_n$, résulte de la décomposition lente à la lumière solaire du $CS_2$. C'est un solide rouge-brun pulvérulent , soluble dans $CS_2$ et l'éther. Dès 200° se décompose en carbone et soufre.

Le sous-sulfure de carbone $C_3S_2$ se forme quand on fait éclater dans $CS_2$ un arc entre électrodes de carbone. Liquide orange, lacrymogène.

COS, Oxysulfure de carbone .- Se forme par réaction entre le carbone, l'oxygène et le soufre à haute température ou à partir du CO et $CO_2$ : $CO + S = COS$ ; $CO_2 + CS_2 = 2COS$

Gaz qui se solidifie à 47,5°.

COMPOSES AZOTÉS, OXY- ET THIOAZOTÉS DU CARBONE

Les plus importants sont : $(CN)_2$ - cyanogène, HCN- cyanure d'hydrogène, HNCO- acide cyanique et HNCS - acide thiocyanique.

$(CN)_2$- cyanogène .- On le prépare en décomposant au rouge sombre du cyanure mercurique : $Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$

ou $2KCN + CuSO_4 = Cu(CN)_2 + K_2SO_4$ ; $2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + (CN)_2$

Le cyanogène réagit avec l'eau : $(CN)_2 + H_2O = HCN + HOCN$

Il brûle dans l'air en formant l'anhydride carbonique et l'azote:

$$(CN)_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$$

La flamme a une belle couleur roz bordée de bleu.

HCN- cyanure d'hydrogène .- Le terme cyanure d'hydrogène est réservé au composé HCN, solide, liquide ou gazeux, et le terme acide cyanhydrique à la solution aqueuse de HCN.

Les cyanures de sodium et de potassium sont des produits préparés industriellement. Quand on les traite par $H_2SO_4$ dilué le cyanure d'hydrogène HCN, volatil, se dégage qui peut être condensé sous forme d'un liquide incolore (Eb = $+25^o$).

Il se forme également HCN dans l'action de l'arc électrique sur un mélange de méthane ou d'acétylène et d'azote ou par réduction du gaz ammoniac par le carbone au rouge :

$$CH_4 + NH_3 + 3/2O_2 = HCN + 3H_2O$$

$$NH_3 + C \rightleftharpoons H_2 + HCN$$

C'est un corps extrêmement toxique ( acide prussique).

Le cyanure d'hydrogène liquide possède un moment dipolaire très élevé et en consequence une forte constante diélectrique, ce qui en fait un excellent solvant des composés ioniques.

HCN brûle à l'air avec une flamme violette :

$$4HCN + 5O_2 = 2H_2O + 2N_2 + 4CO_2$$

En solution aqueuse c'est un acide très faible : $K = 1,3.10^{-9}$.

Les cyanures alcalins sont solubles, mais fortement hydrolysés. Les autres cyanures sont en général insolubles, mais se dissolvent dans un excès de cyanure alcalin par formation de complexes. $AgCN + NaCN = Na[Ag(CN)_2]$

Les cyanures simples s'obtiennent par l'action du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique sur un métal, hydroxyde ou carbonate.

Le procédé Castner utilise l'amidure alcalin :

$$Na + NH_3 \xrightarrow{300^o} NaNH_2 + 1/2H_2$$

$$2NaNH_2 + C \xrightarrow{4000^o} Na_2CN_2 + 2H_2 \quad \text{(cyanamide)}$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{700^o} 2NaCN$$

Tous les cyanures sont des forts réducteurs.

Acide cyanique, HNCO et thiocyanique, HNCS .- L'oxydation des cyanures alcalins donne les cyanates :

$$KCN + 1/2O_2 \rightarrow KOCN$$

de même l'action du soufre conduit au thiocyanate :

$$KCN + S \rightarrow KSCN$$

Le cyanate d'ammonium chauffé évolue :

$$3(CN-ONH_4) \rightarrow \left(CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right) \rightarrow 3NH_3 + (CONH)_3$$

Trimère de l'acide cyanurique

L'acide HOCN a deux formes :

| | |
|---|---|
| H - O - C ≡ N | O = C = N - H |
| acide cyanique | acide isocyanique |
| forme nitrile | forme imide |

L'ion thiocyanate existe aussi sous deux formes :

| | |
|---|---|
| R - S - C ≡ N | S = C = N - R |
| ester thiocyanique | ester isothiocyanique |
| ou rhodanique | ou sénevol |

Dans tous ces composés le radical -C≡N possède sur le carbone 7 électrons et se comporte de ce fait comme un halogène; il est monovalent, électronégatif faible. Son comportement justifie le titre de pseudohalogène qui lui donne.

SILICIUM

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre qui en contient environ 27% en poids sous forme de $SiO_2$ et de très nombreux silicates.

Préparation.- Les méthodes de préparation dependent de l'emploi projeté pour le silicium :

- s'il s'agit de préparer des additions pour la sigérurgie, l'alliage Fe-Si, ferro-silicium plus ou moins carburé, sera obtenu par réduction au haut fourneau pour les faibles teneurs (< 20% Si), au four électrique pour les fortes teneurs (jusqu'à 98%).

- s'il s'agit de préparer du silicium exempt de fer pour certaines métalurgies, la silice sera réduite par le carbure de calcium : $2CaC_2 + 3SiO_2 = 3Si + 2CaO + 4CO$

- s'il s'agit de préparer un silicium pur, la silice sera traitée par l'aluminium :

$$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si + 162\ kcal$$

ou le chlorure $SiCl_4$ ou hexafluosilicate de potassium seront réduits par le potassium ou par le zinc:

$$SiCl_4 + 4K = 4KCl + Si \ ; \ K_2SiF_6 + 4K = 6KF + Si$$

- s'il s'agit de préparer du silicium à pureté électronique, le silisium est engagé d'abord dans une combinaison volatile $SiCl_4$ ou $SiHCl_3$ qui sera purifiée par distillation et après reduite par $H_2$.

Propriétés physiques.- Le silicium cristallin ne se présente pas sous formes allotropiques bien qu'il se sépare à la préparation soit des plaques hexagonales ("silicium graphitoïde"), soit sous forme d'aguilles très brillantes ("silicium adamantin"). Ces différences d'aspect ont fait croire autrefois à l'existence de deux

variétés allotropiques du silicium, analogues au graphite et diamant. En fait, les deux formes ne sont que des aspects différents d'actaèdres réguliers dû à un développement inégal des faces et le silicium ne possède qu'une variété stable, cubique, ayant la structure du diamant.

Le silicium amorphe se présente sous forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, qui fond vers 1420° et se volatilise dans le four électrique.

Propriétés chimiques.- Le silicium amorphe étant donné son état de division, est plus réactif. Bien que le silicium donne avec divers éléments des composés très stables à la suite de réactions fortement endothermiques, il doit rompre les liaisons covalentes de la structure du type diamant.

Le fluor seul réagit violemment avec le silicium compact à la température ordinaire, $SiF_4$ étant volatil; les autres halogènes réagissent à haute température.

Il s'oxyde peu à l'air, même à chaud, par suite de la formation d'une pellicule protectrice de silice, mais brûle vivement dans l'oxygène à partir de 400°.

A 600°, dans la vapeur de soufre, le silicium se recouvre d'aiguilles blanches de sulfure $SiS_2$ aisément hydrolysable avec dégagement de $H_2S$.

Les autres éléments non-métalliques réagissent surtout au rouge : N,B,C, de même que les métaux qui donnent les siliciures.

Les silicium réduit les composés oxygénés : eau, gaz carbonique, oxydes métalliques :

$$Si + 2H_2O \xrightarrow{600^o} SiO_2 + 2H_2 \text{ ou } Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2$$

Le silicium est insoluble dans les acides en solution, sauf dans l'acide fluorhydrique. Les autres hydracides l'attaque au rouge sombre (600°) avec formation d'un dérivé halogéné du monosilane, du type $SiHX_3$.

Les solutions alcalines le dissolvent rapidement avec dégagement d'hydrogène.

COMPOSES HYDROGENES DU SILICIUM

Les siliciures d'hydrogène répondent à la formule générale $Si_nH_{2n+2}$ . Ils sont moins stables que les hydrocarbures, plus difficile à préparer du fait de leur caractère endothermique et facilement décomposables par les alcalis et même par l'eau, en raison de l'affinité du silicium pour l'oxygène.

En traitant le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique dilué à 50°, on peut recueillir un mélange gazeux constitué d'hydrogène et des vapeurs des différents siliciures d'hydrogène:

$$nMg_2Si + 4nH_2O = 2nMgCl_2 + Si_nH_{2n+2} \quad (n=1-6)$$

La condensation de ce mélange par l'air liquide permet la séparation de quatre corps dont les volatilités sont suffisamment différentes pour que leur purification puisse être faite par distillation fractionnée.

Par la réaction : $SiCl_4 + LiAlH_4 = SiH_4 + AlCl_3 + LiCl$, on n'obtient que le monosilane.

Ce sont des composés endothermiques, dont l'instabilité croit du silicométhane, que la chaleur le décompose presque intégralement vers 400° en Si et $H_2$, au silicobutane qui se dissocie visiblement déjà à la température ordinaire.

La combustion des silanes dans l'air donne de l'anhydride

silicique et de l'eau. Except $SiH_4$, les autres sont autoinflamables, soit par élévation de la température, soit par diminution de pression : $Si_2H_6 + 3/2O_2 = 2SiO_2 + 3H_2O$

Sont stables vis-à-vis d'eau et d'acides. Leur propriétés caracteristique est leur décomposition facile à l'état de silicates par des solutions alcalines :

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$$

Ce sont donc des composés très réducteurs :

Avec les halogènes il y a formation des dérivés halogénés :

$$SiH_4 + X_2 = SiH_3X\ ,\ SiH_2X_2\ \text{ou}\ SiHX_3$$

ou par action du chlorure d'hydrogène on obtient les chlorures correspondants (réaction spécifique au silanes).

L'hydrogène des silanes est substituable par un radical carboné; les alcoyl- silanes s'obtiennent, par exemple, par la réaction de Wurtz ou action du sodium sur un dérivé halogéné :

$$SiH_3Cl + RCl + 2Na = 2NaCl + SiH_3R$$

On ne connait pas de dérivés hydrogénés du silicium possédant une double liaison ou triple liaison. Mais Schwartz et Heinrich ont pourtant obtenu, par action de l'acide acétique anhydre sur le siliciure de calcium , un solide brun $(SiH_2)_n$ - polysilène.

```
     H     H     H           H
     |     |     |           |
H- Si  -  Si  -  Si  ----  Si- H
     |     |     |           |
     H     H     H           H
```

## COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU SILICIUM

Les vrais halogénures du silicium sont de types suivants: $SiX_4$, $Si_2X_6$, $Si_3X_8$, $Si_4X_{10}$, $Si_5X_{12}$ et $Si_{10}X_{22}$.

Outre ces dérivés que l'on peut considerer comme des produits de substitution totale des silanes, on a signalé l'existence de dérivés des silènes $(SiCl_2)_n$ et $(SiI_2)_n$ et même d'un chlorure $(SiCl)_n$, qui sont des polymères.

La substitution incomplète de l'hydrogène des silanes par un halogène conduit à des dérivés nouveaux, notamment aux homologues du chloroforme.- $SiHX_3$.

Fluorures de silicium.- $SiF_4$ se prépare par action de HF sur $SiO_2$ : $2CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$

La décomposition thermique d'un fluorosilicate donne aussi $SiF_4$ : $BaSiF_6 \xrightarrow{t^o} BaF_2 + SiF_4$

$SiF_4$ est un gaz extrêmement stable car sa chaleur de formation est de 360 kcal. Il est immédiatement hydrolysé:

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HF$$

Il s'unit à HF pour former l'acide fluorosilicique :

$$SiF_4 + 2HF \rightleftharpoons H_2SiF_6$$

$SiF_4$ est réduit par des métaux très électropositifs. Ainsi, le sodium et le potassium chauffés s'y enflamment :

$$2SiF_4 + 4K = K_2SiF_6 + 2KF + Si$$

$SiF_4$ réagit aussi sur les oxydes métalliques, parfois avec incandescence (CaO,BaO) : $SiF_4 + 2CaO = 2CaF_2 + SiO_2$

Acide fluorosilicique, $H_2SiF_6$ .- On a déja vu que l'hydrolyse de $SiF_4$ conduit à cet acide. On peut le préparer aussi en solution aqueuse , en traitant la silice par l'acide HF :

$$SiO_2 + 6HF = 2H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Il est impossible d'obtenir l'acide anhydre par distillation fractionnée de ses solutions étendues. En effet, une élévation

de température provoque la dissociation de $H_2SiF_6$, suivant la réaction équilibré : $H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + 2HF$

C'est un acide fort. On en connait des nombreux sels, les fluorosilicates, qu'on les obtiennent en neutralisant l'acide par une base : $H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$

À l'état sec, on les prépare par action de $SiF_4$ gazeux sur les fluorures cristallisés: $SiF_4 + 2NaF \rightleftharpoons Na_2SiF_6$

Comme la réaction est réversible, faut éviter le chauffage.

Le trifluorsilane, $SiHF_3$ s'obtient par double décomposition entre le trichlorsilane et un fluorure d'étain :

$$3SnF_4 + 4SiHCl_3 = 4SiHF_3 + 3SnCl_4$$

C'est un gaz incolore, instable. Dès la température ordinaire il se dissocie : $4SiHF_3 \rightarrow 3SiF_4 + Si + 2H_2$

L'eau le décompose aussi : $2SiHF_3 + 2H_2O = SiO_2 + H_2SiF_6 + 2H_2$

Chlorures de silicium et chlorosilanes .- $SiCl_4$ s'obtient par action de $CCl_4$ sur $SiO_2$ à 600° ou par action directe des éléments vers 300°: $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{600^\circ} SiCl_4 + 2CO$

C'est un liquide très hydrolysable :

$$SiCl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4HCl$$

$SiCl_4$ se polymérise par chauffage à haute température ou par l'effluve électrique et donne $Si_2Cl_2$, $Si_3Cl_8$, dérivés halogénés des silanes.

$SiHCl_3$ - trichlorsilane.- En chauffant du silicium dans du gaz chlorhydrique sec on obtient un mélange de $SiCl_4$ et $SiHCl_3$.

Le liquide obtenu, incolore, fumant à l'air est très inflammable. Il brûle avec une flamme bordée de vert en émettant des fumées blanches de silice. A l'état gazeux et mélangé d'air,

il peut donner un mélange tonnant. Il dissocie à partir de 800° en silicium, hydrogène, chlorure d'hydrogène et tétrachlorure de silicium. C'est un puissant agent réducteur, stable seulement en milieu acide. Ce composé est appelé aussi silicichloroforme.

L'action du silicichloroforme sur un alcool donne $HSi(OR)_3$ ester de l'acide orthosiliciformique qui n'est pas connu. Mais, HSiOOH acide siliciformique se produit par hydrolyse de $HSiCl_3$ et déshydratation spontanée.

Silanols, siloxanes et silicones.- L'hydrolyse d'un silane monohalogéné donne un silanol, $SiH_3OH$ par exemple, qui évolue immédiatement, en donnant un siloxane :

$$2SiH_3Cl + H_2O = 2HCl + SiH_3\text{-}O\text{-}SiH_3 \quad \text{(disiloxane)}$$

D'un silane dihalogéné on obtient le prosiloxane :

$$\underset{}{SiH_2X_2} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{disilanole}}{SiH_2(OH)_2}; \quad nSiH_2(OH)_2 \xrightarrow{-nH_2O} \underset{\text{prosiloxane}}{(SiH_2O)_n}$$

Si on remplacé les hydrogènes par des radicaux organiques on obtiennent des silicones :

$$Si + 2CH_3Cl \xrightarrow[300^\circ]{Cu} Si(CH_3)_2Cl_2$$

$$Si(CH_3)_2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} O - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}} - O - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}} - O -$$

La polymérisation est fonction de facteurs multiples et sa rapidité dépend, en particulier, de la nature des radicaux organiques . On obtient des huiles, des graisses, des solides élastiques des résines, etc.

Tous ces produits présentent une grande stabilité thermique, bonne résistance chimique et une hydrophobie élevée.

## OXYDES ET OXOACIDES DU SILICIUM

**La silice, $SiO_2$.-** La silice anhydre est un solide qui peut se présenter sous de nombreux états allotropiques. Toutes ces variétés résultent de l'association de groupes $SiO_4$ tétraédriques qui se lient par chacun de leurs quatre oxygènes à quatre tétraèdres voisins identiques. Chaque oxygène fait ainsi le pont entre deux atomes de silicium ce qui correspond à la formule globale $SiO_2$.

La variété de silice stable à la température ordinaire est le quartz $\alpha$, du système rhomboédrique. Il possède à cause de sa structure hélicoïdale du pouvoir rotatoire et aussi le phénomène de piézoélectricité. Les formes allotropiques et leurs transformations sont schématisées comme suit :

$$\beta\text{ quartz} \xrightarrow{870^\circ} \beta\text{ tridymite} \xrightarrow{1470^\circ} \beta\text{ cristobalite} \xrightarrow{1710} \text{liq.}$$

| β quartz | β tridymite | β cristobalite | liq. |
|---|---|---|---|
| ⇅ 575° | ⇅ 120 | ⇅ 200° | ↓ 1650° |
| α | α | α | solide (verre) |

Le quartz pur ou cristal de roche est incolore et transparent Il peut présenter les colorations les plus diverses dues à la présence de traces d'oxydes métalliques .

La silice peut encore présenter une forme amorphe qui est fortement désorganisée, formée à partir de la silice hydratée par perte partielle de l'eau. On peut l'obtenir industriellement par l'hydrolyse du $SiCl_4$ et déshydratation à chaud du gél résultant.

Mais , le plus souvent, on la prépare par addition d'acide chlorhydrique à une solution de silicate de sodium.

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + (n-1)H_2O \rightarrow SiO_2.nH_2O + 2NaCl$$

L'acide déplace la silice de son sel et on obtient une gelée de silice hydraté colloïdale, $SiO_2.nH_2O$, appelé gel de silice que l'on lave à l'eau bouillante. L'eau n'est entièrement éliminée que par chauffage prolongé au-dessus de 1000°. La silice, partiellement déshydratée est capable, au refroidissement, de fixer à nouveau de la vapeur d'eau par adsorption .Cette propriété adsorbante de la silice fait utiliser le gel de silice granulé et séché à basse température comme desséchant des gaz. On peut la régénérer par simple chauffage au-dessous de 150°.

Acides siliciques .- On a vu que l'addition d'un acide minéral à une solution de silicate alcalin conduit à la précipitation d'un gel de silice, Mais, si on ajoute lentement une solution diluée de ce silicate dans un excès d'acide chlorhydrique étendu, la silice ne précipite pas mais reste en solution colloïdale. Le "sol" peut être dialysé pour éliminer les composés ioniques et concentré par évaporation jusqu'à une teneur de 14% $SiO_2$. La solution a une faible réaction acide. Tenant compte des formules des silicates connus, on peut envisager les acides orthosilicique $H_4SiO_4$, l'acide métasilicique $H_2SiO_3$, l'acide disilicique $H_2Si_2O_5$ et même la série des acides polysiliciques, $nSiO_2.mH_2O$.

On sait aujourd'hui que $Si(OH)_4$ se forme effectivement par hydrolyse de composés tels que $SiCl_4$ mais il n'est relativement stable sous forme monomère et pert de l'eau intermoléculaire en formant des acides ortho-polysiliciques de formule générale, $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$. Quand n tend vers l'infini, on arrive à l'acide métasilicique ($H_2SiO_3$) qui apparaît ainsi comme un haut polymère à molécule linéaire. Ces chaînes peuvent se grouper parallèlement avec élimination d'eau en donnant des acides . qu'on

appèlle métapolysiliciques. Leur formule limite, quand une infinité de chaînes parallèles sont groupées en feuillets, est $(H_2Si_2O_5)$ C'est l'acide disilicique. Si la déshydratation se poursuit, avec association de plusieurs de ces feuillets, on arrive à la limite à l'anhydride $SiO_2$, ayant une structure tridimensionnele.

Propriétés chimiques de la silice .- Les différentes variétés de silice présentent des propriétés chimiques identiques, mais leurs vitesses de réaction sont différentes.

En général, le quartz qui réagit le plus mal, la silice amorphe précipité le plus rapidement.

La silice est un corps extrêmement stable à cause de la grande affinité pour l'oxygène. Seul le fluor l'attaque à la température ordinaire : $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$

Le chlore ne réagit qu'en présence du carbone :

$$SiO_2 + 2Cl_2 + 2C = SiCl_4 + 2CO$$

Le carbone seul le réduit à la température du four électrique:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO - 180\ kcal$$

Il se forme à la fois du carbure de silicium SiC ou carborundum un materiel réfractaire.

D'autres réducteurs (métaux, hydrogène ) agissent aussi sur la silice en formant du silicium.

La silice est un oxyde acide. Elle se dissout dans les solutions alcalines et se combine à chaud aux oxydes métalliques (basiques) en donnant des silicates :

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$

$SiO_2$ moins volatil que $P_2O_5$, le déplace de $Ca_3(PC_4)_2$ :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 2CaSiO_3 + P_2O_5 - 132\ kcal$$

# LES SILICATES

Les silicates simples se rattachent à l'un des trois acides dont on a parlé. Mais il existe un nombre bien plus considérable de silicates de formules complexes, dérivant des acides ortho- et métapolysiliciques, naturels ou artificiels.

L'élément de construction est le tétraèdre ($SiO_4$); les oxygènes à l'état $O^{2-}$ ont un gros rayon par rapport aux autres éléments et sont organisés en association dense, de structure simple hexagonale le plus souvent. Ces oxygènes déterminent entre eux des sites tétraédriquess ou des sites octaédriques. Si certains sites tétraédriques sont occupés par $Al^{3+}$, $B^{3+}$, le composé sera un aluminosilicate, un borosilicate. Dans les sites octaédriques, plus grands que les tétraédriques, prennent place des ioms positifs : $Zr^{4+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ca^{2+}$, etc..

Dans cette organisation, le jeu des substitutions simple et complexe peut créer une grande diversité de composition chimique. La seule règle à respecter est que l'edifice reste électriquement neutre.

Les silicates peuvent être classés suivant les relations que les groupes $SiO_4$ ont entre eux.

1. Les tétraèdres ($SiO_4$) restent isolés, ne s'associent pas à d'autres tétraèdres par un oxygène mis en commun. L'edifice des ($SiO_4$) est neutralisé par des cations apportant quatre charges par groupe $SiO_4$. Ce sont les orthosilicates ayant $SiO_4^{4-}$.
Exemples : forsterite, $Mg_2SiO_4$, le peridot-olivine, $(Mg,Fe)_2SiO_4$

2. L'association de deux tétraèdres par un oxygène commun donne le groupe $(Si_2O_7)^{6-}$ : Ex. $Sc_2Si_2O_7$- la thorweitite

b. L'association de trois tétraèdres de façon à former un cycle hexagonal Si-O alternés donne le groupe $(Si_3O_9)^{6-}$. Exemple, wollastonite $Ca_3Si_3O_9$.

c. L'association de six tétraèdres de façon à former un cycle dodécagonal, $(Si_6O_{18})^{-12}$. Exemple, le béryl, $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$.

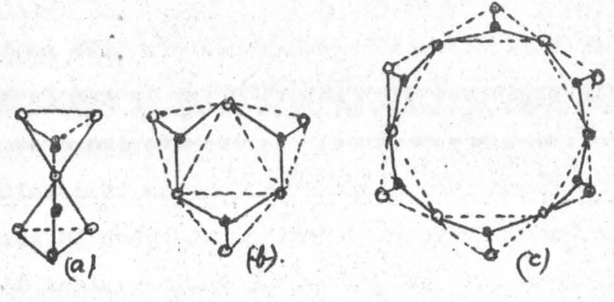



Figure 14 . a.-$Si_2O_7$; b.- $Si_3O_9$ ; c.- $Si_6O_{18}$

3. Les tétraèdres $SiO_4$ s'associent par deux ou trois de leurs oxygènes avec deux ou trois voisins pour former des chaînes simples ou doubles:

a. l'association de tétraèdres en une chaîne simple Si-O-Si.. donne le groupe $(SiO_3)^{2-}$ . Exemple : pyrogène $NaFe(SiO_3)_2$

b. L'association de tétraèdres en une double chaîne donne le groupe $(Si_4O_{11})^{6-}$ . Exemple l'amiante $(MgOH)_6(Si_4O_{11}).H_2O$

4. Les tétraèdres $(SiO_4)$ s'associent par trois de leurs oxygènes avec trois groupes voisins pour former un assemblage bidimensionnel. Ces silicates contiennent le groupe $(Si_2O_5)^{2-}$. Exemple : $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$ - kaolinite

5. Les tétraèdres $(SiO_4)$ s'associent par leur quatre oxygènes avec quatre groupes voisins et donnent une organisation covalente tridimensionnelle. Le groupe de base est $SiO_2$.

# LE BORE

Le bore est un component du 13-ème groupe. Tous ces éléments ont trois électrons sur leur couche externe et seront "trivalents". Ils peuvent s'ioniser, sauf le bore, en formant l'ion $M^{3+}$. Cet ion apparaîtra en présence d'électronégatifs forts, la liaison n'étant pas cependant purement ionique.

La tendance à la liaison de dovalence est très nette, d'autant plus que le rayon est plus petit. C'est le cas du bore, qui retient énergiquement ses trois électrons extérieurs et ne donne aucun cation. Il forme uniquement des liaisons de covalence et - bien que classé dans un groupe de métaux et ayant la terminaison électronique d'un métal - il a la physionomie typique d'un élément non métalique tricovalent. Il donne des halogénures $MX_3$ du type halogénure d'acide, mais un anhydride acide faible. Les composés $MX_3$ sont pauvres en électrons et accepterons facilement un doublet en formant des complexes $(MX_4)^-$ et de composés d'addition.

Le bore doit son nom à l'un de ses composés naturels, le borax (découvert par Thénard et Gay-Lussac en 1808).

Le bore comme élément est constitué par deux isotopes $^{10}_{5}B$ et $^{11}_{5}B$ respectivement à la teneur de 18,8% et 81,2%. L'un des deux, a une forte section de capture vis-à-vis des neutrons émis dans la fission de l'uranium.

Etat naturel. On ne rencontre pas le bore libre dans la nature. Ses composés sont fort nombreux, mais l'élément est très diffusé. Les plus fréquents sont : acide borique $H_3BO_3$, borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , borocalcite $CaH_2B_4O_8 \cdot 3H_2O$, boracite $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$, etc.

PREPARATION DU BORE .- Les procédés proposés sont nombreux; les principaux utilisent comme matière première l'anhydride borique $B_2O_3$, les borates, ou le chlorure de bore $BCl_3$.

En principe, le minerai, sauf s'il s'agit du borax, est traité par une solution de carbonate de sodium à l'ébullition. La solution filtrée laisse précipiter par refroidissement le borax.

Le borax, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, traité par l'acide sulfurique donne:

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

L'acide borique déshydraté par chauffage donne l'anhydride borique : $2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

$B_2O_3$ est la matière première de la préparation du bore.

La réduction de $B_2O_3$ est difficile car la liaison B-O est très forte. Le carbone réduit bien l'anhydride borique, mais il y formation de carbure de bore, $B_4C$. La réduction par le magnésium donne du bore pulvérulent, après attaque du solide par l'acide dilué : $B_2O_3 + 3Mg = 2B + MgO$

Le chlorure peut être réduit par l'hydrogène:

$$2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl$$

Andrieux a indiqué une méthode pratique et avantageuse par électrolyse à 1100° d'un mélange de $B_2O_3$, MgO et $MgF_2$. Le bore apparaît à la cathode par réduction de $B_2O_3$ par le magnésium naissant.

La purification du bore peut être obtenue par formation et dissociation dans le vide de $BBr_3$ : $2BBr_3 \rightarrow 3Br_2 + 2B$

Le bore formé est cristallisé.

On a signalé aussi la formation du bore colloïdal , dont la nature a été controversée. Il semble être un borure.

Il s'agit toujours de la reprise par de l'eau du produit obtenu dans les préparationsusuelles du bore.

On peut former des miroirs de bore (bore vitreux) par depôt en vaporisant le corps simple sous vide très élevé et chauffage électrique intense; le miroir de bore est formé par condensation de la vapeur sur du verre, son pouvoir réflecteur dépasse celui du platine.

PROPRIETES PHYSIQUES DU BORE.- Le bore cristallisé est très dur (9 en echelle Mohs). Tous les corps sont rayés par le bore, sauf le diamant. Sa température de fusion est située entre 2075 et 2500°. Une caractéristique physique typique est sa résistance électrique qui diminue dans le rapport de $10^7$ à 1 quand la température passe de 0° à 1000°. Pour les métalloïdes voisins, silicium et carbone amorphes, un phénomène analogue se produit, mais d'intensité bien différente.

Il en résulte que le bore se comporte comme un conducteur assez particulier. Si l'on met dans un circuit électrique une baguette préparée par fusion, on observe tout d'abord une montée très rapide de la tension aux bornes jusqu'à un maximum; cette période correspond au passage d'un courant d'intensité très faible. Puis la tension s'abaisse et l'intensité augmente.

Ses propriétés diamagnétiques montrent qu'il échange ses trois liens de covalence avec trois voisins.

PROPRIETES CHIMIQUES .- À l'état divisé, le bore est un élément extrêmement réactif. Il entre facilement en combinaison avec les éléments, les métalloïdes surtout, à température convenable. Il réagit vivement avec les halogénes (avec le fluor avec incandescence, dès 15° et avec les autres halogénes à température) en

formant des trihalogénures $BX_3$ .

La combinaison du bore et de l'oxygène se fait dans l'air vers 700° avec une flamme verte brillante et formation d'anhydride borique. Avec le soufre, la réaction commence dès 600° et se produit avec incandescence avec formation de $B_2S_3$. L'azote donne à haute température le nitrure BN et le carbone fournit $B_6C$ à la température de l'arc électrique.

Mais des différences très grandes de réactivité chimique ont été reconnues entre les diverses variétés de bore. Ainsi, le bore cristallisé est très résistant à l'attaque acide, alcaline, ou même oxydante en milieu aqueux et cette résistance se maintient s'il est pulvérisé ; il est attaqué par le mélange $K_2CO_3$-$Na_2CO_3$ (eutectique fondu) avec addition de $KNO_3$ en petite quantité.

Son activité particulièrement grande vis-à-vis de l'oxygène en fait un réducteur énergique, au même titre que le silicium et le carbone. Il réduit ainsi la plupart des combinaisons oxygénées: l'eau, l'oxyde de carbone, les oxydes métalliques, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, etc.

Dans tous les dérivés qu'il donne, le bore est essentiellement tricovalent; il atteint à ce moment-là une structure à 6 électrons externes (composés pauvres en électrons). Il pourra compléter cette structure en recevant un doublet, en atteindrant la coordinence 4.

La tricovalence du bore a une autre conséquence: il participera à la constitution d'edifices macromoléculaires. La structure du bore élémentaire est tridimensionnelle covalente. Dans les composés (oxygénés, borures) il se forme des édifices macromoléculaires.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU BORE

Parmi les halogénures, $BF_3$ et $BCl_3$ sont les seuls importants.

Trifluorure de bore, $BF_3$.- On le prépare par action de HF naissant sur $B_2O_3$ :

$$3CaF_2 + 3H_2SO_4 + B_2O_3 = 2BF_3 + 3H_2O + 3CaSO_4$$

Le mélange $CaF_2$-$H_2SO_4$ engendre l'acide fluorhydrique naissant. On peut substituer au fluorure de calcium le fluoborate de potassium $KBF_4$, plus facilement attaquable.

On peut l'obtenir dans des nombreuses réactions : combinaison directe des éléments, action du bore au rouge sur le fluorure de phosphore $PF_3$, du fluor sur le chlorure $BCl_3$, etc.

La molécule $BF_3$ est plane; structure triangulaire. C'est un gaz très stable. Il s'hydrolyse : $BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HF$
Une réaction secondaire conduit à l'acide fluoroborique :

$BF_3 + HF = H(BF_4)$ , l'ion $[BF_4]^-$ se forme par don d'un doublet de $F^-$ sur $BF_3$. Les autres halogénures ne donneront pas de phénomènes analogues à cause du gros volume des halogènes.

$BF_3$ accepteur d'électrons apparaît comme un acide, selon la définition de Lewis. $NH_3$, $SO_2$, $NO$, $N_2O_4$, $N_2O_5$, $(CH_3)_2O$ s'unissent à $BF_3$ en des combinaisons stables.

Acide fluoborique, $H(BF_4)$ .- Ce composé prend naissance quand on fait barboter jusqu'à saturation un courant de fluorure de bore dans de l'eau refroidie :

$$4BF_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3H(BF_4)$$

On le prépare en ajoutant de l'acide borique, par petites quantités, à de l'acide fluorhydrique titrant environ 50%.

L'opération comporte deux stades, très différenciés par la vitesse de la réaction :

$$H_3BO_3 + 3HF \xrightarrow{\text{rapide}} H[BF_3OH] + 2H_2O$$

$$H[BF_3OH] + HF \xrightarrow{\text{lent}} H[BF_4] + H_2O$$

Des complications sont certaines, du fait de l'hydrolyse de l'acide trifluorhydroxo, qui est partielle; l'intervention de deux autres acides complexes hydroxylés en est la conséquence : $H[BF(OH)_3]$ et $H[BF_2(OH)_2]$.

On admet que la molécule d'acide fluoborique se dissocie suivant la réaction d'équilibre : $H[BF_4] \rightleftharpoons BF_4^- + H^+$

L'anion complexe $BF_4^-$ pouvant se dissocier plus ou moins complètement en fluorure de bore et en ion $F^-$ : $BF_4^- \rightleftharpoons BF_3 + F^-$ le fluorure de bore formé serait hydrolysé rapidement .

On connait tout un ensemble de sels aux cations simples ou complexes. Leur préparation se fait à partir d'un oxyde métallique hydroxyde ou carbonate qui sont dissous dans l'acide ou action simultanée d'un fluorure et de l'acide fluorhydrique sur l'acide borique, etc.

Les fluoborates sont, en général, solubles dans l'eau, mais ils sont plus au moins hydrolysés en solution, avec formation des sels basiques insolubles et des sels acides solubles (ceux de cobalt ou d'aluminium, par exemple).

Il existe aussi de fluoborate de nitrosyle $NOBF_4$ et fluoborates organiques formés avec les sels de benzène ou de toluène diazonium, comme par exemple le composé $N_2BF_4C_6H_5$ .

Trichlorure de bore, $BCl_3$.- La préparation de $BCl_3$ est plus difficile que celle de $BF_3$ car le chlore est moins réactif que le fluor. On utilise le procédé d'Ostwald :

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

qui peut être réalisée en deux étapes :

$$2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$$

$$B_4C + 6Cl_2 \rightarrow 4BCl_3 + C$$

ou réaliser une permutation d'halogènes entre $BF_3$ et $AlCl_3$ :

$$BF_3 + AlCl_3 = BCl_3 + AlF_3$$

$BCl_3$ est un chlorure d'acide et subit l'hydrolyse :

$$2BCl_3 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6HCl$$

Comme $BF_3$, $BCl_3$ est un acide de Lewis et un accepteur remarquable de doublet. L'ammoniac réagit sur $BCl_3$ en formant un composé d'addition : $H_3N \rightarrow BCl_3$. Cette combinaison n'est pas stable et se décompose en formant à la fin BN :

$$BCl_3.NH_3 + 5NH_3 = \underset{\text{amidure}}{B(NH_2)_3} + 3NH_4Cl$$

$$2B(NH_2)_3 \rightarrow \underset{\text{imidure}}{B_2(NH)_3} + 3NH_3$$

$$B_2(NH)_3 \rightarrow \underset{\text{nitrure}}{2BN} + NH_3$$

<u>Le nitrure</u> peut être formé par la réaction :

$$B_2O_3 + 3C + N_2 = 2BN + 3CO$$

Il peut présenter deux structures différentes: la structure du graphite s'il est obtenu à température modérée , la structure du diamant s'il est préparé à haute température (2500-3000°) et forte pression (35000 atm).

Le nitrure BN réagit sur l'eau à 200° : $BN + 3H_2O = NH_3 + B(OH)_3$ et sur HF : $BN + 4HF = NH_4[BF_4]$

L'évolution de borazane conduit à un composé cyclique $B_3N_3H_6$, le borazol, isostère du benzène:

```
        BH
   HN       NH
  H B       BH
        N
        H
```

## LES BORANES OU HYDRURES DE BORE

Les hydrures de bore constituent une famille singulière de composés, la plupart d'entre eux étant obtenus par Stock.

L'action d'acide chlorhydrique sur des borures métalliques, borures de magnésium ou de béryllium produit des gaz de formule générale $B_nH_m$. Recueillis dans l'air liquide, ces composés peuvent être fractionnés.

Leur étude conduit à les répartir en deux groupes de formule:

1.- $B_nH_{n+4}$ qui sont relativement stables, analogues aux alcanes;

2.- $B_nH_{n+6}$ qui sont instables.

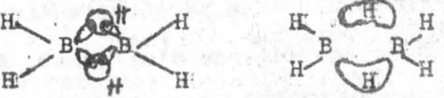
Le diborane $B_2H_6$ est le plus important des hydrures de bore. De nombreuses préparation ont été envisagées:

$$6LiH + 2BF_3 = 6LiF + B_2H_6$$

$$NaBH_4 + 4BF_3 = 2B_2H_6 + 3NaBF_4$$

$$3NaBH_4 + BCl_3 = 2B_2H_6 + 3NaCl$$

Le diborane est une molécule pauvre en électrons. La structure, comme on a discuté au premier semestre, comporte un double pont d'hydrogène entre les deux groupes $BH_2$ :




Chaque atome de bore engage des liaisons du type $sp^3$ tétraédrique deux sur chaque atome d'hydrogène du groupe $BH_2$. Chaque bore dispose de deux orbitales atomiques $sp^3$ et chaque hydrogène d'une orbitale s. Les ponts d'hydrogène peuvent être considerés comme orbitales moléculaires dérivant chacune de la combinaison de deux orbitales $sp^3$ et une orbitale s.

$B_2H_6$ est un composé instable, très inflammable, mais qui par

chauffage controllé évolue en donnant des boranes supérieurs $B_5H_{11}$ et surtout $B_{10}H_{14}$. Ce dernier borane est solide, stable, puisqu'il ne se décompose qu'à partir de $170^o$. Ce borane a été utilisé pendant plusieurs années comme carburant pour engins spatiaux .

Le diborane est facilement détruit par l'eau en libérant un volume d'hydrogène sextuple de celui du gaz initial:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6H_2$$

Ainsi s'expliquerait les mauvais rendements en diborane lorsqu'on pratiquait l'hydrolyse acide des alliages bore-magnésium qui servaient à le préparer associé aux autres hydrures.

Les alcools anhydres agissent de façon tout à fait comparable à l'eau, mais la troisième étape de transformation ne se produit pas et la réaction se limite au remplacement, dans le monoborane, de deux des trois hydrogènes.

$$B_2H_6 + 4B(OR)_3 \rightleftharpoons 6BH(OR)_2$$ (ester hydroborenique)

Le fluor agit sur le diborane de façon brutale en donnant du fluorure $BF_3$ et de l'acide fluorhydrique, tandis que les autres halogénes donnent des dérivés monohalogénés de substitution.

Les métaux alcalins donnent , en présence d'un éther, avec le diborane les borohydrures $MBH_4$ et $MB_3H_8$:

$$2B_2H_6 + 2Na = Na[BH_4] + Na[B_3H_8]$$

Étant un composé pauvre en électrons, le diborane forme des produits d'addition avec des molécules tels l'ammoniac, les ethers, ammines, etc.: $H_3B \leftarrow NH_3$ , $H_3B \leftarrow O(CH_3)_2$

Le borazane peut être préparé en se basant sur l'instabilité du boranate d'ammonium, que l'on abtient facilement par double

décomposition à partir d'un sel alcalin :

$$M(BH_4) + NH_4X = MX + NH_4BH_4$$

$$(BH_4)(NH_4) \longrightarrow H_3B + NH_3 + H_2$$

BOROHYDRURES OU BORANATES

Le prémier composé de ce type apparut à Schlesinger, Sanderson et Burg comme un hydrure mixte d'aluminium et de bore. Plus tard, ils ont préciser sa nature preponderent ionique et ont préparé d'autres représentants d'une classe de corps dérivant d'un acide non ionisable $H(BH_4)$.

Leur préparation se fait par plusieures méthodes :

$$\left.\begin{array}{l} Al(CH_3)_3 + 2B_2H_6 = Al(BH_4) + B(CH_3)_3 \\ 3Be(CH_3)_2 + 4B_2H_6 = 3Be(BH_4)_2 + 2B(CH_3)_3 \end{array}\right\} \text{ à } 80^o$$

$$3Li(C_2H_5) + 2B_2H_6 = 3Li(BH_4) + B(C_2H_5)_3 \quad \text{à } 15^o$$

Une autre méthode plus actuelle part de l'hydrure de sodium préparé au moment même de l'emploi au sein d'une huile minérale à haut point d'ébullition dans laquelle on disperse finalement le métal fondu sous une atmosphère d'hydrogène comprimé:

$$4Na + 2H_2 + BX_3 = NaBH_4 + 3NaX$$

$$4Na + 2H_2 + 2B_2O_3 = NaBH_4 + 3NaBO_2$$

Le boranate de sodium , par exemple, est très soluble dans l'eau qui l'hydrolyse légèrement à l'ébullition :

$$4H_2O + NaBH_4 = 4H_2 + NaOH + B(OH)_3$$

Un acide accentue la décomposition, tandis qu'un excès d'ions $OH^-$ le stabilise.

En milieu anhydre et apolaire, comme l'éther, les acides de Lewis, tel $BF_3$, en provoquent la décomposition en dégageant du diborane : $3NaBH_4 + BF_3 = 2B_2H_6 + 3NaF$

Les boranes sont utilisés comme réducteurs surtout en chimie organique. Ce caractère réducteur est exalté par l'addition de bromure de lithium ou de chlorure d'aluminium.

## DERIVÉS OXYGÉNÉS DU BORE

On a signalé l'existence de six oxydes de bore ayant les formules : $B_6O$, $B_4O_2$, $B_4O_3$, $B_3O_2$, $B_4O_5$ et $B_2O_3$.

Le plus oxygéné est l'oxyde $B_2O_3$ (anhydride borique) qui est d'ailleurs le mieux connu et étudié .

Anhydride borique, $B_2O_3$ .- La méthode usuelle de préparation consiste à déshydrater complètement l'acide borique $H_3BO_3$, par action de la chaleur : $2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

L'anhydride borique, préparé par fusion et refroidissement, est vitreux, limpide et incolore, rayant le verre. À l'état fondu est un mauvais conducteur d'électricité.

On obtient aussi $B_2O_3$ cristallisé sous deux formes : à basses pressions et à hautes pressions. Ainsi, un mélange $B_2O_3$ -$H_2O$ contenant de 8 à 15% $H_2O$ est maintenu à 225° à 250° avec agitation, en vase ouvert, pendant plusieurs jours. La masse, tout d'abord limpide, se trouble et s'épaissit, puis se solidifie en un bloc blanc opaque de cristaux de $B_2O_3$.

Clausen et MacKenzie , pensant que l'accroissement de pression faciliterait la cristallisation du verre borique, ils le chauffèrent dans un récipient de platine ou de graphite à des températures allant de 200° à 600° sous des pressions comprises entre 15000 et 70000 atm.

Le $B_2O_3$ vitreux est une macromolécule tridimensionnelle constituée par des groupements $(BO_3)$ mettant leurs trois oxygènes en

commun avec des groupes identiques.

Les formes cristallines sont mal connues.

<u>Propriétés chimiques</u> .- Le fluor réagit avec violence dès 15°, avec formation de fluorure $BF_3$ et mise en liberté d'oxygène. Le chlore, le brome et l'iode ne réagissent qu'à chaud et en présence de carbone. Le carbone réduit $B_2O_3$ à 2400°, dans le vide, avec formation de carbure de bore. Les métaux alcalins le réduisent aussi à haute température, avec mise en liberté partielle du bore. L'HF transforme $B_2O_3$ en fluorure de bore.

De nombreux oxydes métalliques se dissolvent dans l'anhydride borique fondu: il se forme généralement un liquide très visqueux qui devient fluide à températures élevées. Les oxydes alcalins, $Ag_2O$ et $Tl_2O$ fournissent des liquides homogènes- qui sont des véritables solutions- quelle que soit la température. Par refroidissement on obtient des borates.

L'anhydride borique est très hygroscopique .Il fixe de l'eau à 15° en donnant d'abord de l'acide métaborique $HBO_2$, puis de l'acide orthoborique $H_3BO_3$. Il y a aussi la formation d'un autre acide intermédiaire $H_4B_2O_5$.

$$O = B - OH \;;\quad (HO)_2B - O - B(OH)_2 \;;\quad B(OH)_3$$

<u>L'acide métaborique. $HBO_2$</u> .- On obtient trois variétés cristalline de l'acide métaborique : cubique, monoclinique et orthorhombique. Ces trois variétés présentent une différenciation très marquée pour divers caractères physiques et inhabituelle : point de fusion, le plus bas et le plus haut présentent un écart de 60°; densité, tout spécialement, en plus des différenciations liées au

système cristallin, dont le clivage.

$HBO_2$ monoclinique a la même densité que la calcite, tandis que $HBO_2$ orthorhombique n'est pas plus dur que le gypse.

Les deux dernières variétés ont été obtenues couramment, par déshydratation de $H_3BO_3$ et la forme cubique n'est produit que par cristallisation après recuit prolongé des mixtes fondus.

L'acide orthoborique, $H_3BO_3$ .- C'est le trihydrate de l'anhydride , $B_2O_3.3H_2O$.

On l'obtient à partir des différents minerais qu'on les transforment en borax. Un tel procédé consiste à mettre en digéstion le minerai avec un solution de carbonate de sodium, additionnée de bicarbonate de sodium au voisinage de $100^o$, sous pression.

Si on utilise un minerai borocalcique (par exemple, borocalcite $2B_2O_3.CaO$ ou colémanite $3B_2O_3.2CaO.5H_2O$), il apparaît un précipité de carbonate de calcium et la solution filtrée dépose, par refroidissement, du borax, $Na_2B_4O_7.10H_2O$ que l'acide sulfurique ou chlorhydrique le transforme en acide borique :

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl = H_2B_4O_7 + 2NaCl \; ; \; H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4B(OH)_3$$

L'acide borique, cristallisé par refroidissement d'une solution aqueuse saturée à chaud, est en pailletes incolores ou blanches, onctueuses au toucher. $H_3BO_3$ cristallisé a une structure bidimensionnelle; les couches y sont distantes l'une de l'autre de 3,18Å avec des forçes de Van der Waals très faibles, d'où la plasticité du produit. Les atomes d'oxygène d'une même couche alternent entre les atomes de bore et d'hydrogène des deux couches qui l'encadrent. Chaque couche a une symétrie hexagonale; elle est formée de groupes $BO_3$ en triangles. (Figure 15 ).

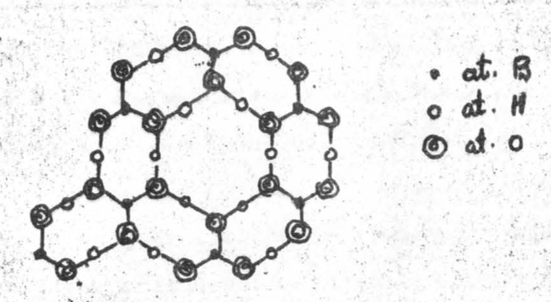



Figure 15 - Structure de l'acide borique

L'acide borique se comporte, en solution comme un mono- acide très faible. Son acidité est expliquée par une hydratation avec formation d'un ion complexe :

$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftarrows H[B(OH)_4] \rightleftarrows H^+ + B(OH)_4^-$$

L'acidité augmente avec la concentration et aussi par addition d'un α-diol qui aluordissant l'anion, rend plus ionique la liaison entre oxygène et hydrogène du 3$^e$ groupe OH.

BORATES METALLIQUES

La neutralisation de l'acide métaborique par la soude met en évidence que, à côté de l'ion $BO_2^-$ attendu, apparaissent transitoirement des ions condensés $(B_5O_8)^-$ et $(B_4O_7)^{2-}$. Ces ions sont ceux d'acides condensés ou d'homopolyacides de formules générale $nB_2O_3 \cdot H_2O$ ou $B_{2n}O_{3n+1}H_2$ ou $2<n<6$ , Ces acides condensés sont plus forts que les acides simples. Leurs sels alcalins sont connus en particulier pour n=2 , le borax existant dans la nature.

Les borates diffèrent essentiellement par le rapport entre les deux oxydes d'où ils dérivent. Ils sont considérés comme d'autant plus acides que ce rapport est plus grand.

On a ainsi, $M_2O$ étant un oxyde alcalin: $B_2O_3.3M_2O$ - $M_3BO_3$, $B_2O_3.2M_2O$ - $M_4B_2O_5$, $B_2O_3.M_2O$ - $MBO_2$, $2B_2O_3.M_2O$ - $M_2B_4O_7$, $3B_2O_3.M_2O$ - $M_2B_6O_{10}$, $4B_2O_3.M_2O$ - $M_2B_8O_{13}$ et $5B_2O_3.M_2O$ - $M_2B_{10}O_{16}$.

Les borates, par leur variété de types, sont comparables aux silicates et aux chromates.

En ce qui concerne leurs structures il y en a beaucoup de controverses . Dans certains borates, les anions sont formés de groupes $BO_3$ planes, dans d'autres de groupes $BO_4$ tétraédriques.

Dans la figure 16 on présente quelques structures des borates.

$2Mg^{2+}$ [O–B(O)–O–B(O)–O]$^{4-}$ (a)

$Mg^{2+}$ [(HO)$_3$B – O – B(OH)$_3$]$^{2-}$ (b)

Pyroborates

[$B_3O_6$]$^{3-}$ (c)

Métaborates

... O–B(O$^-$)–O–B(O$^-$)–O–B(O$^-$)–O–B(O$^-$) ... $Ca^{2+}$ $Ca^{2+}$ (d)

(d)

Borax

Figure 16 Structures de quelques borates

Le borax constitué des chaines doubles, infinies, peut être obtenu par évaporation d'une solution d'acide borique neutralisée par la soude. Forme des cristaux incolores, monoclíniques.

## GAZ RARES

On désigne sous le nom de gaz rares, gaz inertes, gaz nobles ou gaz monoatomiques, les six éléments suivants : hélium, néon, argon, krypton, xénon et radon.

L'origine des noms est la suivante :

Hélium : constituant du soleil ; Néon : nouveau ;

Argon : inerte ; Kripton : caché

Xénon : étranger ; Radon : rayon, gaz d'évolution radioactif.

Ces termes rappellent leur origine ou les circonstances de leur découverte.

Ils forment du point de vue chimique, une famille rémarquablement homogène, caracterisée par une inertie chimique avancée.

Celle-ci est justifiée par l'existence sur la couche électronique extérieure de ces éléments d'une configuration saturée (2 pour l'hélium et 8 pour les autres éléments).

Tandis que les premiers cinq éléments ont une existence independante et une stabilité physique ou chimique remarquable, le radon évolue avec le temps ; il est obtenu lui-même par désintégration atomique du Ra et il se désintègre à son tour pour donner du Radium A (T = 3,83 jours).

L'appelation de gaz rares est justifiée par leur rareté vis-à-vis des autres éléments. Aston, a en effet, montré que les gaz rares sont environ 1 million de fois moins abondants que les éléments de numéros atomiques voisins.

Dans le tableau 19 sont groupés les caractères généraux de ces éléments.

Tableau 19. Caractères des éléments du groupe 18

| | He | Ne | A | Kr | Xe | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |
| Rayon atomique | 1,25 | 1,42 | 1,65 | 1,97 | 2,18 | - |
| Point d'ébullition ($^oK$) | 4,2 | 27 | 87 | 121 | 164 | 211 |
| Point de fusion ($^oK$) | 0,9 | 24 | 84 | 116 | 161 | 202 |
| Potentiel d'ionisation (en eV) | 24,5 | 21,5 | 15,7 | 13,9 | 12,1 | 10,7 |

Le potentiel d'ionisation qui s'abaisse quand Z croît par suite de l'effet écran, est très élevé et s'oppose à la formation d'ions positifs stables. Le fait que leur couche externe est complète, empêche la formation d'ion négatif.

Historique.- En utilisant, pour la première fois, le spectroscope pour étudier la lumière émise par les protubérances du soleil au cours de l'éclipse du 1868, Janssen observa une raie jaune nouvelle $D_3$, voisine des deux raies du sodium $D_1$ et $D_2$. Cette raie persiste même en dehors de toute eclipse. Ce furent Frankland et Lokyer qui proposèrent le nom "hélium" pour ce nouvel élément.

En 1895, sir W.Ramsay et Lord Rayleigh découvraient pour la première fois, l'hélium dans un minéral uranifère, la cléveite.

L'argon a été soupçonné dans l'air atmosphérique par Cavendish en 1785. Après avoir soumis dans un tube en U renversé reposant sur le Hg, un mélange d'air et d'oxygène à l'action prolongée d'étincelles électriques, en présence de lessive de savon, il obtint, après élimination de l'exces d'oxygène par le soufre,

un résidu inabsorbable égal au 1/120 environ du volume d'air initial.

D'autres expériences établirent que la masse du litre d'azote atmospherique est 1,2572, alors que celle du litre d'azote chimique est 1,2511. Cette différence a été attribuée à un gaz lourd qu'on l'appelle argon.

La résistance à toute combinaison chimique manifestée par l'argon et l'hélium et les particularités spectrales que présentait l'hélium soulevèrent un double probleme: celui de l'homogéneité de ces substances et celui de l'existence d'autres corps doués de propriétés analogues.

C'est W.Ramsay qui supposa que ces deux éléments font partie d'une nouvelle famille qu'on les a insérer dans le tableau périodique des éléments entre la famille des halogènes et celle des métaux alcalins.

Les trois autres éléments ont été decouverts par Ramsay dans l'air atmosphérique, d'où on les a séparé par distillation fractionnée.

Tous ces éléments ont divers isotopes, particulièrement nombreux pour le kripton et le xénon, tous mis en évidence par spectrographie de masse. Par exemple, le kripton présente 21 isotopes et le xenon 22.

Etat naturel .- Les gaz inerts étant des constituants normaux de l'atmosphère terrestre, se retrouvent en dissolution dans les éaux des mers et des océans, des rivières et aussi dans l'eau de pluie. Comme l'argon est plus soluble dans l'eau que l'azote, le rapport $A/N_2$ y est plus élevé que dans l'air.

D'après Paneth, la composition de l'atmosphère terrestre est la suivante (sauf la vapeur d'eau) :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 78,09 % vol. | He | $5,3.10^{-4}$ |
| $O_2$ | 20,95 | Kr | $1,5.10^{-4}$ |
| A | 0,93 | $H_2$ | $5.10^{-5}$ |
| $CO_2$ | 0,03 | Xe | $8.10^{-6}$ |
| Ne | $1,8.10^{-3}$ | Rn | $6.10^{-18}$ |

On obtient des gaz rares par réactions nucléaires (Voir la première partie). L'hélium a été le premier élément produit artificiellement en quantité suffisante pour l'isoler. et pour l'utiliser comme projectile dans les réactions nulcéaires.

Séparation des gaz rares .- Les cinq gaz rares étant présents dans tous les gaz naturels, l'un quelconque de ces derniers peut servir de matière première. En pratique, on utilise l'air atmosphérique.

La séparartion intégrale des gaz rares d'avec les gaz ordinaires est basée sur l'inertie chimique de ceux derniers; il suffit d'engager en des combinaisons non volatiles, ni dissociables l'azote, l'oxygène, le bioxyde de carbone et l'hydrogène et les autres constituants présents dans l'air pour obtenir sous forme de résiduu inabsorbable le mélange globale des gaz rares.

Ainsi, Rayleigh et Ramsay, en répétant l'expérience de Cavendish, on soumit l'air, additionné d'un grand excès d'oxygène à la forte décharges électriques, en présence de potasse caustique destinée à absorber les oxydes d'azote formés. L'excès d'oxygène était ensuite enlevé par le cuivre à chaud.

Dans un autre procédé, l'azote est fixé sous forme de nitrure alcalin ou alcalino-terreux, le calcium étant le métal le plus utilisé pour absorber chimiquement tous les gaz ordinaires sauf l'hydrogène.

La méthode pour préparer l'hélium pur est basée sur l'absorption sélective des gaz à basse température. Par simple passage du gaz brut sur une substance fortement adsorbante (charbon de noix de coco, charbon actif, gel de silice) refroidie dans l'air liquide, l'argon et les gaz ordinaires (sauf l'hydrogène), sont intégralement adsorbés, alors que l'hélium et le néon restent libres. L'hydrogène est éliminé en utilisant le fait que ce gaz seul diffuse à travers une paroi de palladium chauffée.

Actuellement, les gaz rares se séparent uniquement par distillation fractionnée de l'air liquide et apparaissent comme sous-produits .

Propriétés physiques .- Tous ces gaz sont des molécules monoatomiques gazeuses, solubles dans l'eau et dans les liquides organiques (sauf l'hélium). On a constaté que la solubilité des gaz rares dans les liquides organiques croît avec la température. Dans l'eau, au contraire la solubilité diminue quand la température s'élève. Ce fait doit tenir au caractère de liquide fortement associéque présente l'eau à basse température et à sa tendance à former des hydrates cristallins avec les gaz rares.

Les constantes de changements d'états des gaz rares varient régulièrement dans l'ordre des numéros atomiques. Les points d'ébullition et de fusion sont tous très bas . Ceci provient du fait que les électrons périphériques forment des ensembles très stables

et dont les mouvements ne peuvent subir que de très faibles perturbations en n'entraînant qu'une très légère diminution d'énergie.

Aussi, une faible agitation thermique suffit-elle à provoquer la fusion du solide ou la vaporisation du liquide. De plus, la cohésion interatomique des atomes, à l'état liquide et à l'état solide est due à des forces London qui augmentent avec les dimensions du nuage électronique, donc avec le numéro atomique.

Mais lorsqu'on augmente le numéro atomique, l'octet périphérique est de moins en moins lié au reste de l'atome; les mouvements des électrons sont de plus en plus facilement modifiés est s'harmonisent davantage avec ceux des atomes voisins. Il en résulte que la stabilité , donc les points de fusiom et d'ébullition augmentent avec le numéro atomique.

A l'état solide , l'hélium cristallise dans le système héxagonale et les autres, dans le système cubique compacte.

<u>Propriétés chimiques</u> .- Les gaz rares présentent une très grande stabilité chimique due à un ensemble de propriétés caractéristiques : leurs structures comprendent une couche externe saturée d'électrons et ils semblent n'avoir pas d'orbitales de liaison; Il existe un grand nombre d'ions ayant les mêmes configurations électroniques que les gaz rares ; les potentiels d'ionisation sont très élevés et, en outre, ont des électroaffinités négligeables.

Cette "inertie chimique" n'est pas du tout totale, tenant compte de nombre assez grand de composés préparés à partir de 1962, surtout pour les gaz lourds.

Les premiers "composés" moléculaires ont été obtenus en 1896

par Villard. Il s'agit des hydrates des gaz rares qui ont la formule approximative Gaz.$6H_2O$.

La formation des ces hydrates peut s'interpreter par le fait que les molécules d'eau agissent comme dipôles et polarisent les atomes de gaz et les attirent. De même pour les composés d'insertion des molécules des gaz dans les réseaux du phénol ou d'hydroquinone.

Composés chimiques du kripton

Difluorure de kripton, $KF_2$ .- On l'obtient par irradiation d'un mélange de kripton et de fluor à -150° avec un faisceau d'électrons ou bien en refroidissant sur une fenêtre de CsI à -253° un mélange de $F_2$:Kr:A = 1: 70: 200.

Ce fluorure se présente sous forme des cristaux incolores, décomposables à 0°C ou par Hg : $KrF_2 + Hg = Kr + HgF_2$

Tétrafluorure de kripton, $KrF_2$.- Par décharges électriques d'un mélange de Kr : $F_2$ = 1:2 à -200° et sous pression réduite (7-12 mm Hg), on obtient des cristaux jaunes de $KrF_4$ qui se décomposent à 60° :

$$KrF_4 \longrightarrow Kr + 2F_2$$

$KrO_3.nH_2O$. Acide kriptique .- Il résulte probablement par hydrolyse de $KrF_4$. Si l'hydrolyse s'effectue en présence de $Ba(OH)_2$ on obtient, en faible rendement, le kryptat de barium, $BaKrO_4$, qu'on le met en évidence par la réaction :

$$BaKrO_4 + 6KI + 8HCl = BaCl_2 + 3I_2 + Kr + 6KCl + 4H_2O$$

Fluorures complexes.- Par la réaction du $KrF_2$ et des divers fluorures tels que $AsF_5$, $SbF_5$ on obtiennent $KrF^+AsF_6^-$ , $KrF^+SbF_6^-$. qui sont des composés ioniques.

Composés chimiques du xenon

Le xenon forme plusieurs composés chimiques que le kripton et plus stables : des fluorures, oxofluorures, fluorures complexes, oxydes, acides et sels.

$XeF_2$- Difluorure de xenon .- En faisant passer un mélange de Xe : $F_2$ = 1:4, par un tube en nickel à 400°, on obtient après refroidissiment à -50°, des cristaux incolores, diamagnétiques de $XeF_2$. Ce composé hydrolyse en liberant de l'oxygène :

$$XeF_2 + H_2O = Xe + 2HF + 1/2O_2$$

$XeF_4$- Tétrafluorure de xenon .- En chauffant à 400° dans un autoclave en nickel, un mélange de xenon et fluor ($Xe:F_2=1:5$) et en refroidissant brusquement à l'aide d'un mélange de neige carbonique et d'acetone (-78°), on obtient des cristaux stables de $XeF_4$. Ceux-là hydrolysent eux aussi en donnant um mélange de produits :

$$XeF_4 + 2H_2O = Xe + 4HF + O_2$$

$$2XeF_4 + 4H_2O = Xe + XeO_3 + 8HF + 1/2O_2$$

$$3XeF_4 + 6H_2O = 2Xe + 12HF + XeO_3 + 3/2O_2$$

$XeF_6$- Hexafluorure de xenon .- En chauffant à haute température toujours dans un autoclave en nickel, le mélange de xenon et de fluor ($Xe:F_2$ = 1:20) on obtient des cristaux qui fondent à 46°, et qui se sont révèler être $XeF_6$.

L'hydrolyse le décompose éncore plus compliqué:

$$2XeF_6 + 6H_2O = 2Xe + 12HF + 3O_2$$

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

$$XeF_6 + 6H_2O = Xe(OH)_6 + 6HF$$

Octafluorure de xenon, $XeF_8$, apparait à côté de $XeF_6$, sous forme d'un gaz jaune.

<u>$XeEF_6$ ( E = P,Si,Pt)- Hexafluorures complexes</u> .- En fluorurant le xenon par le $PF_5$ ou $SiF_4$ , on obtient les fluorures du type $XePF_6$ et respectivement $Xe_2SiF_6$. Par pulvérisation sous une tension électrique d'un filament en platine dans une atmosphère de fluor et de xenon, on obtient les cristaux rouges de $XePtF_6$ . Ce dernier composé a ouvert la chimie des gaz rares étant le premier composé chimique d'un gaz rare (Bartelett- 1962).

Par hydrolyse dépose $PtO_2$:

$$2XePtF_6 + 6H_2O = 2Xe + 2PtO_2 + 12HF + O_2$$

Tous ces flourures sont des composés ioniques: $Xe^+(PtF_6)^-$

<u>$XeO_3$- Trioxyde de xenon</u> .- En faisant passer un courant d'air humide sur un mélange de $XeF_4$ ou $XeF_6$ on obtient des cristaux incolores, explosifs de $XeO_3$. Leur composition a été déterminé par la réaction suivante :

$$XeO_3 + 6KI + 3H_2O = Xe + I_2 + 6KOH$$

<u>$XeOF_4$ + Oxotetrafluorure de xenon</u> .- Par circulation d'un courant d'air humide sur $XeF_6$ sous pression réduite on obtient un liquide incolore de ce composé qui est décomposé par l'eau :

$$XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3 + 4HF$$

<u>$H_6XeO_6$-Acide xenique</u> .- Constitue le produit d'hydrolyse de $XeF_6$. Avec le $Ba(OH)_2$ il y a formation de $Ba_3XeO_6$, poudre blanche qui se décompose à 200° :

$$2Ba_3XeO_6 \rightarrow 6BaO + 2Xe + 3O_2$$

<u>$H_4XeO_6$- Acide perxenique</u> .- On l'obtient en oxydant le trioxyde de xenon par l'ozone :

$XeO_3 + 2H_2O + O_3 = H_4XeO_6 + O_2$

On connait pas l'acide libre, mais on a isolé des sels insolubles , comme $Na_4XeO_6.2H_2O$.

$XeO_4$- Tetraoxyde de xenon .- Ce gaz explosif a été obtenu à partir de perxenat de sodium :

$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + XeO_4 + 2H_2O$

Actuellement, la chimie des gaz rares est enrichie par un grand nombre de composés chimiques avec le chlore et d'autres éléments.

## La liaison chimique dans les composés chimiques des gaz rares

Comme les composés fluorés du xenon et du kripton ressemblent aux composés interhalogénés (par exemple , $XeF^+$, $KrF^+$ avec IF ou $XeF_4$ à $IF_5$ ou le groupement $IF_4$ a la même structure que $XeF_4$) on peut considerer que la stabilité de ces composés est due aux mêmes types de liaisons que dans les composés habituels.

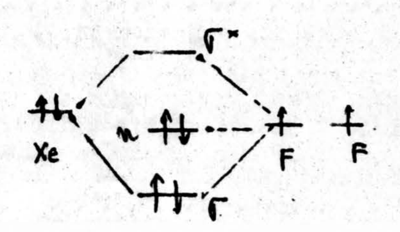
La théorie d'Allen considère qu'à la formation des liaisons chimiques participent les orbitales d de la couche de valence. Il y a formation des liaisons chimiques par les orbitales hybdrides

Dans le tableau 20 sont présentés quelques exemples.

| Composé | Configuration électronique du xenon | | | Forme de la molécule |
|---|---|---|---|---|
| Xe | 5s ↑↓ | 5p ↑↓ ↑↓ ↑↓ | 5d – – – – – | |
| $XeF_2$ | ↑↓ | ↑↓ ↑↓ ↑ | ↑ – – – – | $sp^3d$ linéaire |
| $XeF_4$ | ↑↓ | ↑↓ ↑ ↑ | ↑ ↑ – – – | $sp^3d^2$ plan-carée |
| $XeF_6$ | ↑↓ | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ ↑ – – | $sp^3d^3$ bipir.pentagonale |

La théorie de Rundle est basée sur la theorie des orbitales moléculaires.

Voila , par exemple, comment on peut expliquer la formation du $XeF_2$ : il y a formation des trois orbitales moléculaires à partir d'une orbitale atomique 5p du xenon et de deux orbitales atomiques de chaque atome de fluor, à savoir : une orbitale moléculaire $\sigma$ de liaison, une orbitale moléculaire $\sigma^*$ d'antiliaison et une orbitale $n$ de non liaison. On voit que les orbitales moléculaires doublement occupées dans $XeF_2$ sont plus basses de point de vue énergie que celles atomiques. Donc il y a formation de la molécule.



# BIBLIOGRAPHIE

1 . Bodie E. Douglas, Darl H McDaniel et John J Alexander - Concepts and models of inorganic chemistry (2nd ed). John Wiley Sous Inc. 1983, New York

2 . C.S.G.Phillips, R.J.P.Williams- Chimie minérale (Tome 1)- Dunod Université Paris 1971

3 . P.Pascal - Nouveau traité de chimie minérale - Massón et Cie Editeurs , 1961

4 . A.Michel et J.Bénard- Chimie minérale - Masson et Cie Editeurs Paris, 1964

5 . F.Purcell et J.Kotz, Inorganic Chemistry - W.B.Saunders Company Philadelphia, London,Toronto, 1989

6 . RenéPrunet, Dominique Boudin,- Structure de la matière .Chimie inorganique , Ed.Dunod, Paris ,1994

7 . L.Nikolaiev - Chimie moderne (2 e ed) Editions Mir-Moscou,1974

8 . D.Negoiu , Tratat de chimie anorganică,(vol.II),Ed.Tehnică, Bucureşti, 1972

9 . C.D.Neniţescu, Chimie generală, Ed.Didactică şi pedagogică, Bucureşti,1974




Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 201/1995
la Tipografia Editurii Universităţii Bucureşti





ISBN 973-575-050-3

Lei 7120